

UNIVERSITÉ D'ALGER
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

2/70
150x

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

GAZ NATUREL
SA PRODUCTION -- SON TRANSPORT
SES UTILISATIONS

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT
SUR LE CRACKING THERMIQUE DU PROPANE

Sujet proposé par
MM. DERROUGH et IONESCU

Étudié par
OUALI Mustapha

Année Universitaire 1969-1970

UNIVERSITÉ D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

GAZ NATUREL
SA PRODUCTION -- SON TRANSPORT
SES UTILISATIONS

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT
SUR LE CRACKING THERMIQUE DU PROPANE

Sujet proposé par
MM. DERROUGH et IONESCU

Étudié par
OUALI Mustapha

Année Universitaire 1969-1970

[-) VANT PROPOS

Nous tenons à remercier Monsieur DERROUGH pour avoir bien voulu nous proposer le 1er sujet de ce travail.

Le 2ème sujet a été effectué sous la direction de Messieurs IONESU & TESCOAN dont l'aide et les conseils nous ont été des plus précieux. Nous leur en sommes profondément reconnaissant.

Nous remercions également Messieurs IONESCU, GIURGIU & CHITOUR pour avoir bien voulu faire partie de notre jury.

Nous remercions vivement Monsieur HANSENS dont l'aide nous a permis de mener à bien ce travail.

Enfin notre reconnaissance va à tous ceux qui ont contribué à notre formation.

OUALI Mustapha

ALGER 1970

S O M M A I R E

INDUSTRIE DU GAZ NATUREL

- Introduction
- Réserves et production du gaz naturel dans le monde (+ composition)
- Utilisation du gaz naturel en tant que combustible
 - . Sidérurgie
 - . Ciment
 - . Verre
 - . Textile
- Débouchés possibles - L'avenir
 - . Procédé Hyl
 - . Carburants
 - . Turbines
 - . Usine à gaz
- Utilisation du gaz naturel en tant que matière première
 - . Introduction
 - . Industrie de l'éthane
 - . Industrie de méthane
 - . Ammoniac
 - . Méthanol (haute pression, basse pression)
 - . Acétylène
 - . Acide cyanhydrique
 - . Engrais azotés
 - . nitrate d'ammonium
 - . Urée
 - . acide nitrique
- Conclusion

../..

II O M M A I R E (SUITE)

TRANSPORT INTERCONTINENTAL DU GAZ NATUREL
SOUS FORME LIQUIDE PAR NAVIRES METHANIERES

- PRODUCTION
- TRANSPORT A LA COTE
- LIQUEFACTION
- TRANSPORT PAR NAVIRES
- REGAZEIFICATION
- DISTRIBUTION.

INTRODUCTION

L'Algérie a compris et a décidé avant son indépendance que les hydrocarbures au premier rang desquels se trouve le gaz naturel, constituent le moyen de son industrialisation. C'est pourquoi, elle a voulu que les hydrocarbures ne soient pas seulement géographiquement présents dans ses limites territoriales mais aussi présents dans son économie.

Il existe certaines industries telles que les produits sidérurgiques, la première transformation de l'acier, les produits chimiques, les matériaux de construction pour lesquels la part du coût de l'énergie directe et indirecte mais toujours à usage général dans le prix de revient est particulièrement élevé (15 à 22 %). Or ces industries sont précisément celles qui sont susceptibles de provoquer le développement industriel, ce sont celles qui fournissent les produits de base, les équipements, c'est à dire le capital technique dont toute économie a besoin au démarrage de son industrialisation.

Or, l'Algérie grâce au gaz naturel, dispose d'énergie à très bon marché.

Dans le monde, le gaz naturel occupe une place de plus en plus importante dans le bilan de l'énergie primaire (énergie utilisée telle qu'elle est fournie par la nature).

Ainsi :

au USA	: 33 %	de l'énergie	primaire	provient	du	gaz	naturel
en URSS	: 22 %	"	"	"	"	"	"
au CANADA	: 20 %	"	"	"	"	"	"
en ROUMANIE	: 44 %	"	"	"	"	"	"
au MEXIQUE	: 41 %	"	"	"	"	"	"

Tous ces pays de même que l'ALGERIE ont en commun le fait qu'ils sont passés très rapidement à l'ère du gaz naturel.

C'est pourquoi l'ALGERIE étant un pays voué à un développement économique très rapide grâce au gaz naturel, il apparut nécessaire de faire l'inventaire de l'industrie du gaz naturel en ALGERIE et de ses perspectives de développement en ALGERIE et dans le Monde.

Nul n'est censé méconnaître les problèmes de notre siècle qui devront être résolus sous peine d'aggravation de ces problèmes. Le gaz naturel à coup sûr peut subvenir à la résolution de nombre d'entre eux. Nous ne citerons que pour mémoire :

PRODUCTION DE L'ACIER

Jusqu'en 1950, seuls les pays possédant des mines de charbon pouvaient prétendre à développer la sidérurgie chez eux. L'utilisation du gaz naturel (procédé Hyl) a permis de remédier à cet état de choses et a permis ainsi au MEXIQUE qui possède du gaz naturel d'avoir une sidérurgie lourde, à l'ALGERIE de s'y lancer...

POLLUTION DE L'ATMOSPHERE

Partout on s'inquiète de la pollution de l'air qui est provoquée par les gaz d'échappements des voitures et les fumées industrielles. L'utilisation du gaz naturel en tant que carburant propre résoudrait ce problème de pollution.

TURBINES A GAZ

Les centrales réclament d'énormes quantités d'eau pour leurs systèmes de fonctionnement. Cette eau rejetée est polluée thermiquement. Ainsi, on a pu calculer qu'aux Etats Unis, si les projets actuels sont mis à exécution un sixième de l'eau courante sera polluée thermiquement. En l'an 2000, la proportion atteindra un tiers des ressources en eau douce.

Nous tâcherons dans cette étude de présenter les avantages de :

- L'utilisation directe du gaz naturel
- L'utilisation indirecte du gaz naturel
- Quelques débouchés du gaz naturel appelés à de grands développements
- L'industrie du gaz en Algérie

Il est bien évident qu'on ne peut pas parler de toutes les utilisations possibles du gaz naturel. Nous avons seulement voulu situer l'industrie du gaz naturel dans le monde et surtout dans l'ALGERIE telle qu'elle se présente actuellement.

Nous avons d'abord exposé les différentes utilisations du gaz naturel en tant que combustible ses avantages et sa place en ALGERIE. Nous avons souligné le problème de transport du gaz naturel, les solutions adoptées, et le réseau de transport en ALGERIE.

Ensuite, nous avons noté des marchés préférentiels du gaz naturel qui se développent actuellement (procédé Hyl, turbine à gaz, carburant de demain).

Dans l'utilisation du gaz naturel en tant que matière première, nous avons parlé des produits de base que l'on obtient à partir du gaz naturel et des dérivés obtenus à partir de ces produits de base de la pétrochimie.

Actuellement, on assiste à une véritable révolution dans le monde de l'énergie due à l'utilisation de plus en plus grande du gaz naturel au détriment du charbon.

En 1950, suprématie de la houille comme fournisseur de l'énergie.

En 1960, le gaz naturel supplante la houille comme combustible mais on s'attend à ce que 1970/80 l'énergie nucléaire surplanterait le gaz naturel.

1970, Pour des raisons technologiques, l'énergie nucléaire n'est pas disponible et ne sera pas disponible en quantité suffisante et à bon marché pour surplanter le gaz naturel et ceci pour 30 ans au moins si ce n'est plus.

Mais c'est en pétrochimie que l'utilisation du gaz naturel connaît un essor spectaculaire

../..

RESERVE DE GAZ NATUREL DANS LE MONDE

Les principaux sont situés en URSS, USA, PAYS BAS, ALGERIE.

PAYS	RESERVES	PRODUCTION (1967)
URSS	8 000 milliards	159 milliard m3/an
USA	4 000 milliards	520 milliard m3/an
PAYS BAS	2 000 milliards	7 milliards m3/an
ALGERIE	3 000 milliards	3 milliards m3/an

Avec 3 000 milliards de m3, l'ALGERIE possède des réserves de gaz naturel lui permettant de sortir du sous-développement en développant la production du gaz naturel (3 milliards en 1967, 26 milliards en 1974), en exportant une partie et en utilisant l'autre.

Ce gaz naturel sera utilisé en ALGERIE comme combustible dans les fours et dans les chaudières pour la production de vapeur et comme matière première de l'industrie pétrochimique qui est en train de se développer.

../..

GAZ NATUREL DANS LE MONDE

1967 : Production mondiale commercialisée : 815 milliards de M3

Réserves mondiales prouvées : 35 000 milliards de M3

PRODUCTION EN 1967 : ETATS UNIS : 520 milliards de M3

U R S S : 159 milliards de M3

PRODUCTION COMMERCIALISEE LE GAZ NATUREL DANS LES PRINCIPAUX PAYS PRODUCTEURS

PAYS	1961	1966	1967
<u>AMERIQUE DU NORD</u>			
CANADA	18 625	43 824	48 200
ETATS UNIS	375 090	486 948	520,452
<u>AMERIQUE LATINE</u>			
ARGENTINE	2 362	4 536	16 100
MEXIQUE	10 212	14 988	7 700
VENEZUELA	4 812	6 852	4 800
<u>EUROPE OCCIDENTALE</u>			
ITALIE	3 864	8 820	9 200
PAYS BAS	428	3 576	7 000
FRANCE	4 910	5 161	5 363
ALLEMAGNE	0 721	2 815	3 724
AUTRICHE	1 560	1 872	1 900
<u>AFRIQUE</u>			
ALGERIE	231	2 059	2115
LIBIE NIGERIA			
<u>EUROPE ORIENTALE</u>			
U R S S	58 980	142 956	159 000
ROUMANIE	13 920	18 612	19 625

CARACTERISTIQUES DU GAZ NATUREL DE HASSI-R'MEL

Composés CONSTITUANTS	Moyenne	Minimale	Maximale
Azote AZOTE	5,83	5,70	5,95
Hélium HELIUM	0,19	0,19	0,19
Gaz carbonique Gaz Carbonique	0,21	0,21	0,21
Méthane METHANE	83,44	83,21	83,70
Ethane ETHANE	7,00	6,77	7,17
Propane PROPANE	2,10	2,00	2,28
Butane BUTANE	0,54	0,48	0,58
Isobutane ISO BUTANE	0,33	0,30	0,36
Pentane PENTANE	0,12	0,10	0,17
Hexane hexane HEXANE	0,08	0,08	0,08
Neptane HEPTANE	0,13	0,10	0,17
Isopentane ISO PENTANE	0,12	0,09	0,16

Pays CONSTITUANTS	Moyenne	Minimale	Maximale
Octane DCTANE	0,01	---	---
Teneur en eau PPM	38	29	60
Teneur en H₂S H ₂ S			

Densité / air :

$$d = 0,655$$

Pouvoir calorifique supérieur :

Kcal/cm³ à 15 °C , 750 mm H g.

$$PCS = 9,372 \text{ Kcal/ Cm}^3$$

Composition du gaz naturel de quelques gisements dans le monde

	HR	St Marjet	Lacg	Conte Maggiore Carte Maggiore	U.S.A.
C1	83,44	89,00	69,40	89,00	96,70 - 77,50
C2	7,00	4,50	2,80	4,40	16
C3	2,10	1,50	1,20	1,60	0
C4	0,54	0,90	0,70	0,80	0
i C4	0,33	0,90	0,70	0,80	0
C5	0,12	1,1	0,9	0	0
i C5	0,12	1,1	0,9	0	0
C6	0,08	1,1	0,9	0	0
C7	0,03	1,1	0,9	0	0
C8	0,01	1,1	0,9	0	0
CO2	0,21	0,1	9,5	0	6,5
HE	0,19	0	0	0	0
N2	5,83	2,90	0,30	1,70	2,3
H2S	0	0	15,20	0	0

La Pétrochimie en ALGERIE

L'Algérie a la chance de posséder des réserves très importantes de gaz naturel.

L'ALGERIE a choisi d'utiliser ce gaz naturel pour couvrir ses besoins en produits pétrochimiques et d'exporter des produits finis.

L'industrie pétrochimique utilisant le gaz naturel se présente ainsi.

1- Complexe d'ammoniac et d'engrais azotés d'ARZEW

Le démarrage est prévu pour l'été 1970.

Il doit produire :

- 1000 tonnes/Jour d'ammoniac
- 500 tonnes/jour de nitrate d'ammonium
- 500 tonnes /jour d'urée

Les besoins en engrais azotés sont estimés pour l'ALGERIE de 44 000 tonnes en 1970/71. Il reste donc un excédent d'engrais de 83 000 tonnes à exporter.

2 - Complexe d'engrais phosphatés d'ANNADA

Le démarrage est prévu pour 1971. Il utilisera des phosphates enrichis du Djebel Onk et l'ammoniac d'ARZEW.

3 - L'usine d'ammoniac de SKIKDA

La production de cette usine sera entièrement consacrée à l'exportation ; elle est inscrite au plan quadriennal :

- Production : 3 000 tonnes/jour d'ammoniac en 2 lignes de 1 500 tonnes/j

4 - COMPLEXE D'ETHYLENE DE SKIKDA

L'éthane sera soutiré de l'usine de liquéfaction du gaz naturel SOMALGAZ.

On prévoit une production de :

- 120 000 tonnes an d'éthylène qui donneront :
 - 25 000 t/an de polyéthylène
 - 25 000 t/an de polychlorure de vinyle

Elle est prévue pour 1973.

5. USINE DE METHANOL A ARZEW *plan pour 1972-1973*

- Elle devrait produire :*
- 50.000 T/an de METHANOL
 - 15.000 T/an de FORMALDEHYDE
 - 8.000 T/an de PARAFORMALDEHYDE
 - 10.000 T/an de RESINE (Prénologique, uréique ...)
- .../...*

6 - CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

A partir du gaz naturel de SKIKDA ou d'ARZEV, on prévoit :

Une production de 24 000 à 120 000 t/an qui devrait saturer la marché algérien et se tourner vers l'exportateur.

Prévision : 235 000 pneus de voitures
100 000 pneus camionnettes
70 000 pneus camions
20 000 pneus tracteurs
400 000 pneus pour bicyclette et motos

On peut parler de la fameuse parole que feu Enrico MATTEI n'a pas eu le temps d'achever la réalisation. Il disait à peu près :

"L'Eni (Société Italienne du gaz) vient d'acheter sur l'Adriatique une côte de 6 kilomètres pour en faire un centre de repos pour ses travailleurs. Avec du gaz naturel et de l'eau, nous avons obtenu des matériaux de construction préfabriqués et construit des pavillons de vacances. Nous ne pouvions les laisser vides, nous avons pris un de gaz naturel et un peu d'eau, nous avons obtenu un mobilier en produits plastiques divers. Nous ne pouvions nous dispenser d'un minimum de confort, avec du gaz naturel et de l'eau, nous avons fait des moquettes. Mais les femmes devaient voir leurs tâches réduites au minimum. Du gaz naturel et de l'eau, auxquels nous avons bien ajouté quelques petits moteurs fonctionnant avec du gaz naturel préalablement transformé en électricité, nous ont donné l'équipement ménager. Il restait à mettre sur des cintres en plastique, l'ensemble des vêtements que d'autre gaz naturel et d'autre eau nous permettent de fabriquer. Nous y avons pourvu. Bien entendu, les instruments de loisir (ballons, embarcations, etc...) n'étaient aussi que du gaz naturel et de l'eau sous une autre forme.

../..

LES CONDITIONS GENERALES D'EMPLOI DU GAZ NATUREL DANS L'INDUSTRIE

A - LES TECHNIQUES D'EMPLOI

Elles peuvent être réparties en deux domaines d'application

a) Celui des industries de feu

Où les spécialisations thermiques sont effectuées à haute température. C'est le cas pour la sidérurgie : fusion de l'acier, pour la métallurgie, réchauffage des demi-produits, pour les matériaux de construction : cuisson dans l'industrie cimentaire, pour la céramique : produits rouges.

b) Celui des industries de la vapeur

Où la plupart des opérations thermiques mettent en oeuvre des températures peu élevées.

C'est le cas pour l'industrie du papier, du textile, de certaines industries alimentaires, et le chauffage des locaux.

En outre, la création de techniques spécifiques améliorera progressivement les conditions d'emploi du gaz, lui conférant un avantage très net par rapport aux autres combustibles. Ces usages "préférentiels" se retrouvent en général dans les industries plus légères :

- chauffage des pièces à forger, à estamper (cas des petites pièces)
- traitement thermique des moteurs
- céramique fine

Le gaz naturel se trouve en concurrence avec les combustibles classiques :

le charbon, le coke, le fuel et aussi les fours électriques.

Le choix final du combustible dépend d'une part des nécessités des procédés techniques de fabrication, et d'autre part de l'Etude comparative des agents thermiques en présence. Le bilan thermique et économique est établi en prenant en compte, les prix comparés à la thermie pour chaque forme d'énergie et de nombreux autres facteurs annexes, d'une part, les dépenses en capital et les charges d'amortissement des installations, et d'autre part, les charges d'exploitation : frais de préparation du combustibles charge d'entretien, amélioration de la qualité, absence de pollution atmosphérique etc....

La position concurrentielle du gaz naturel est différente selon que l'on substitue le gaz naturel en charbon ou en fuel. Par rapport au fuel, l'avantage présente par le gaz naturel est souvent minime (1 à 2 % du prix) pour le charbon il est toujours plus élevé (5 à 30 %).

LES AVANTAGES GENERAUX DU GAZ NATUREL PAR COMARAISSON AVEC LES AUTRES COMBUSTIBLES

Les avantages sont de différents ordres (techniques, économiques et humain), avantages que l'on peut parfois apprécier directement et quantifier, et d'autres avantages purement qualitatifs les avantages sont variables suivant les secteurs industriels considérés et leurs activités, et suivant les opérations thermiques réalisées ou envisagées.

Mais avant d'analyser ces avantages par secteur d'utilisation, il nous est possible de dégager certaines caractéristiques générales.

A - AVANTAGES D'ORDRE ECONOMIQUE

Les avantages portent surtout sur les investissements et les charges annexes effectant l'emploi de tel ou tel combustible.

Le gaz naturel permet de :

- Reduire le stockage chez le consommateur, qui était nécessaire pour les combustibles liquides et les combustibles solides, d'où gain de place et économies sur les frais de manutention.
- Le coût de conversion du gaz est modéré
- Les investissements afférents aux installations sont réduits.
- Le contrôle des consommation du combustible est plus aisé
- La productivité des opérations thermiques est améliorée.

B - AVANTAGES D'ORDRE TECHNIQUE

- L'amélioration de productivité a pour origine un gain dans le rendement : rendement et combustion et d'utilisation

- Précision et constance du réglage, stabilité des températures
- Rapidité de la chauffe
- Souplesse de l'emploi
- Possibilité de marche mixte (gaz charbon, gaz fuel)
- Possibilité de localisation précise de chauffage

C - AVANTAGES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES

- Amélioration de la qualité des produits grâce à la pureté du gaz
- Diminution des rebuts (le gaz naturel ne laisse pas de cendres)

D - AVANTAGES D'ORDRE HUMAIN

- Automatisation accrue dans la plupart des cas
- Amélioration des conditions de travail
- Diminution de la pollution atmosphérique

Les réglementations en vigueur dans les pays industrialisés sont de plus en plus sévères sur ce plan.

INCONVENIENTS GENERAUX DU GAZ NATUREL

- L'arrivée du gaz naturel en un point nécessite la concentration géographique si l'on veut que le prix de revient du gaz ne soit pas grevé par de trop gros frais de transport (d'où la recherche d'une desserte maximum) (Antennes...).
- La consommation doit être régulière au cours du temps (bonne modulation).
- Pour le consommateur, la suppression du stockage a pour corollaire le problème de la sécurité d'approvisionnement : le fournisseur sera capable de répondre à tout moment à la demande souscrite.
- Le prix du gaz, à la thermique, est en général plus élevé que celui des combustibles concurrents, en particulier si la comparaison se fait avec les fractions pétrolières.

.../...

UTILISATIONS DU GAZ NATUREL PAR BRANCHES D'ACTIVITES

Dans cette section nous nous intéresserons à l'utilisation potentiel du gaz naturel par branches industrielles.

En premier lieu le gaz naturel peut être utilisé comme matière première, essentiellement en pétrochimie.

Notons toutefois que dans cette branche, le gaz naturel est aussi une source importante de vapeur.

Mais dans la plupart des autres branches, il est surtout utilisé pour ses capacités thermiques.

Suivant la distinction que nous avons considérée dans les techniques d'emploi, nous avons retenu les opérations thermiques à haute température - l'utilisation du gaz naturel est particulièrement intéressante dans ce domaine, à "Usage préférentiel".

Les principales branches intéressées sont la Sidérurgie, la métallurgie, les cimenteries, la verrerie, la céramique.

Le gaz naturel est aussi utilisé pour la production de vapeur pour des usages "conventionnels". Il est en particulier utilisé à ce titre dans les centrales thermiques, et pour le chauffage urbain et domestique.

Dans le domaine industriel, l'énergie sous forme de vapeur représente une part importante de la consommation totale d'énergie en particulier pour la production d'électricité et notamment dans les industries alimentaires.

Nous allons nous intéresser successivement à l'utilisation du gaz naturel indiqué sur le tableau.

.../...

LES BRANCHES D'INDUSTRIES PARTICULIEREMENT INTERESSEES PAR LE GAZ
NATUREL

<u>BRANCHES INDUSTRIELLES</u>	<u>OPERATIONS INDUSTRIELLES</u>
Sidérurgie Première transformation des métaux, fonderie. Chaudronnerie	Elaboration de l'acier Laminage de lingots Laminage de demi-produits Fonderie Demi-produits non ferreux
Metallurgie Mécanique Construction de machines	Traitements thermiques Cimentation Oxygénage Forge, estampage, emallage, métallisation, galvanisation.
Céramique	Cuisson de produits rouge (Broque, builes) Cuisson de la porcelaine faillance
Ciment	Cuisson de clinker
Verrerie	Fusion Traitement (recuit, trempe)
Chimie	Chauffage de four Production de vapeur
Papier cartons	Production de vapeur Séchage d'impression

<u>BRANCHES INDUSTRIELLES</u>	<u>OPERATIONS INDUSTRIELLES</u>
Industrie alimentaire.	Biscuiterie Boulangerie, Charcuterie, abattoirs
Industrie textiles	Gazage des tissus, traitements séchage sur rames chauffage de calandres polymerisation production de vapeur

USAGERS PREFERENTIELS DU GAZ NATUREL

1) SIDERURGIE

Le gaz naturel peut être utilisé à tous les stades de la fabrication de la fonte, acier.....

A) Hauts fourneaux et production de la fonte

Ces dernières années, on a essayé dans de nombreux pays, l' injection de combustibles liquides ou gazeux. Ainsi en France, l'injection de gaz naturel a donné lieu à des essais. Les meilleures conditions d'opération ont donné sur un haut fourneau fonctionnant antérieurement au coke seul avec une "mise au mille" de 900 Kg tonne de fonte :

- 16 % de gain sur la "mise au mille de coke"

- 14 % de gain sur la production l'injection de 80 m3 de gaz naturel par tonne de fonte pour une augmentation de la température de 225 °C

L'injection de gaz naturel dans les hauts fourneaux, améliore sensiblement la productivité de ceux-ci.

L'évolution de la technique du haut fourneau entraîne à la fois une baisse des disponibilités en gaz de haut fourneau et une abaissement de son pouvoir calorifique.

Pour certaines opérations, il est devenu nécessaire d'enrichir le gaz de haut fourneau, afin d'obtenir des températures suffisantes. Cet enrichissement peut se faire par mélange avec du gaz naturel.

1°/ - Avantage du point de vue des dépenses en capital

Le dispositif d'injection du gaz naturel est plus simple et moins couteux que celui servant à l'injection du mazout ou du charbon

2°/ - Avantage d'exploitation

La mise en oeuvre du gaz naturel est plus facile et elle ne nécessite pas de fluide annexe : le débit du gaz peut être maintenu constant sur chaque tuyère.

Cependant, il apparait que l'économie de coke seule est un peu plus grande dans le cas d'injection de mazout que dans celui d'injection de gaz.

B) PROCEDE DE REDUCTION DIRECTE

Le gaz naturel peut trouver un emploi interessant dans le procédé de réduction directe du minerai de fer et du passage de l'éponge de fer en aciérie.

Ce procédé est récent : une installation à échelon industriel a été mis en oeuvre au Mexique. On escompte qu'à la fin de 1970, la capacité mondiale de réduction directe du minerai de fer par le gaz atteindra un million de tonnes - D'ici 1980, il faudra compter sur une capacité mondiale de 15 à 20 millions de tonnes d'acier ainsi produit.

Ce qui change par rapport au procédé classique (passage par haut fourneau), ce sont les installations et le réducteur : il n'y a plus en général, de coke, mais un hydrocarbure, gazeux en règle générale. Il existe en fait plusieurs types de procédés de réduction directe en présence :

- Réduction des minerais de fer en Fluidisation aux U.S.A. utilisé par l'U.S.STEEL et par ESSO : procédé N4 - Iran, mais sur lequel on ne peut obtenir aucun renseignement technologique et économique.
- Réduction dans un four à cuve (procédé allemand purifer) et qui n'a pas franchi le stade expérimental.
- Réduction directe d'une charge stationnaire : Procédé Eye, utilisé au Mexique à l'échelon industriel .
- L'utilisation du procédé Hyl serait interessante (voir chapitre réservé aux perspectives d'avenir du gaz naturel)

.../...

C - LA PRODUCTION D'ACIER

a) Procédé au four électrique

Seule l'énergie électrique est utilisée dans ce type d'opérations cependant, un développement futur peut s'offrir du gaz naturel si l'on utilise des brûleurs mixtes gaz - oxygène comme appoint aux fours électriques à Arc.

b) Procédé au four Martin

dans l'élaboration de l'acier au four martin, le coût du combustible et de l'énergie représente environ 22 à 25 % du coût de transformation totale.

On utilise le gaz naturel qui a l'avantage sur le fuel oil et le goudron de n'avoir pas besoin d'être préchauffé et de contenir peu de soufre.

Par rapport au charbon, le prix d'équivalence est de 1,60 - (Dépense)

Transformation de l'acier (lamirage) et four de réchauffage

Le four de réchauffage sont employés pour le réchauffage de lingots. Pour la transformation, des demi- produits qui sont réchauffés pour le camirage ultérieur dans les fours de tous types.

Coefficient d'Equivalence

- Four de réchauffage : 1,32 Par rapport au charbon
- : 1,04 par rapport au fuel.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES VOIES POSSIBLES DE DEVELOPPEMENT

La caractéristique fondamentale de l'évaluation actuelle des techniques de production est constituée par l'utilisation croissante de matières précédentes dans les équipements existants. Nous présenterons successivement les différentes techniques de préréduction et les différentes utilisations possibles des produits préréduits.

TECHNIQUE ACTUELLES DE PREREDUCTION.

Il y a trois grands types de procédés :

- Les procédés de préréduction par du charbon ou du coke.
- Les procédés de préréduction par le gaz

Pour le premier type, actuellement sont en concurrence, les procédés avec four tournant (Procédé KRAPP, SL / RN, SCHMIDT alectrokemish), avec four à cuve (procédé ACHEVVARIA), avec cassette ou petit creuset (procédé HOGANIAS).

La capacité des usines déjà en fonctionnement ou en cours de montage est actuellement de 1,5 millions de tonnes. Seuls les procédés avec four tournant sont utilisés à l'échelle industrielle.

Les besoins thermiques (3500 thermies par tonne de fer) sont fournis aux 2/3 par le combustible de réduction (charbon, semi coke), le dernier 1/3 pouvant être fourni par un combustible gazeux.

PROCEDE	LOCALISATION	PRODUIT DE DEPART	PRODUITS FABRI- QUES.
FOUR TOURNANT	GRECE	LATERITES	PRODUITS PREREDUITS A 60% POUR EMPLOI AU FOUR ELECTRIQUE DE FERRONICKEL.
FOUR TOURNANT	YUGOSLAVIE DEMAR- RAGE ETE 1967)	MINERAIS CHAMOSITIQUES	PRODUITS PREREDUITS POUR FOUR ELECTRI- QUE A FONT(500.000T PAR AN).
FOUR TOURNANT	AFRIQUE DU SUD	MAQUETITE CONTENANT Ti et V.	PRODUITS PREREDUITS A 45% POUR EMPLOI FOURS ELECTRIQUES A FONTE(500.000 T PAR AN)
SL/RN.	COREE DU SUD	MAQUETITE.	PRODUITS PREREDUITS A 45% POUR EMPLOI FOURS ELECTRIQUES A FONT (125.000T PAR AN.)

PREREDUCTION PAR LE GAZ :

Dans ce domaine, un seul procédé a réellement atteint le stade industriel, le procédé HYL expérimenté au Mexique; capacité actuelle des installations mexicaines 600.000 T.
Les autres procédés (ALLEMAND, U.S.A, CANADA) sont au stade expérimental.

METHODE D'ANALYSE - CHOIX DES VOIES A ETUDIEE METHODE D'ANALYSE.

La S.N.S prévoit une extension de l'usine d'EL Hadjar pour porter la production de 400.000 à 1.200 000 tonnes de Fonte par an.

Plusieurs procédés sont possibles.

Les voies à étudier devront être déjà éprouvées industriellement De plus, elles devront être adaptées au contexte Algérien.

(Possibilité d'une extension par paliers, substitution du coke par du gaz naturel.....)

Résultats d'une préétude faite à la S.N.S :

Extension par préréduction de pellets au procédés HYL et traitement à l'acierie électrique.

Il était naturel d'examiner en premier lieu ce mode d'extension des installations sidérurgiques, utilisant cette technique et ayant des capacités importantes, fonctionnent depuis déjà plus de 10 ans. La substitution du coke par le gaz naturel était susceptible de procurer d'importants gains de devises.

DESCRIPTION DES INSTALLATIONS EXISTANTES.

A Monterrey, où il existe une installation produisant annuellement 165 000 T d'éponge de fer (compte en fer) du minerai rocheux riche (teneur 658) est en fourné dans des réacteurs où il est mis en contact avec du gaz naturel, au préalable décomposé en oxyde de carbone et hydrogène.

L'éponge de fer est inscrite chargée avec de la ferraille dans des fours électriques de grande capacité.

(2 fours de 80 T) - Le programme de production de l'usine comporte tous les acier courants, y compris les acier pour emboutissage.
...../.....

Problèmes technique de l'adaptation du procédé HYL au cas d'El-Hadjar.

A El-Hadjar, les conditions d'exploitation diffèrent par la nature du minerai employé, le type d'alimentation en matières de l'aciérie, et la puissance du réseau électrique auquel l'aciérie serait connectée.

Sur ces points, il est quasi certain que le minerai de l'Ouenza, qu'il soit pelletisé ou non, peut se réduire dans de bonnes conditions, que l'éponge de fer issue de la préréduction peut être traitée à l'aciérie avec un faible pourcentage de ferrailles, c'est-à-dire que ces deux opérations doivent nécessiter des consommations d'énergie à peine plus élevées que celles de Monterrey.

Mais deux problèmes se posent : celui de teneur en manganèse de l'acier produit, et celui de l'incidence sur le réseau Algérien du fonctionnement de fours électriques.

On ne connaît pas, actuellement des procédés permettant d'abaisser la teneur, qui pourraient être appliqués sur four électrique. En conséquence, l'acier élaboré par ce type de procédé ne pourrait être utilisé qu'à la production de toles fortes ou de bobines destinées aux tubes.

Evaluation des charges d'exploitation et des dépenses d'investissements.

<p><u>Extension par Haut fourneau</u></p> <p>3 LD Production : 1,2 millions de tonne d'acier liquide. Approvisionnement : 1,1 million de tonne de fonte 225.000 tonnes de ferraille</p>	<p><u>Extension par unité HYL</u></p> <p>2 LD Production : 460.000 T d'acier liquide. Approvisionnement : 400.000 Tonnes de fonte 105.000 Tonnes de ferraille</p>
<p>HF₁ Production : 400.000 T de fonte Approvisionnement : 80 % aggloméré brun 20 % minerai rocheux commercial</p> <p>HF₂ Production ; 700.000 T de fonte Approvisionnement : 100 % Pellets commerciales</p>	<p>5 fours électriques de 110 T. Production : 740.000 Tonnes d'acier liquide. Approvisionnement : 670.000 T d'éponge de fer (en fer contenu) 143.000 tonne de ferrailles HF₁ : Production : 400.000 T de fonte Approvisionnement : 80 % aggloméré brun 20 % minerai commercial Unité HYL : Production : 670.000 tonnes d'éponge de fer.</p>
<p><u>Extension par deuxième Haut fourneau</u></p> <p>Coke pour HF₂ : 350.000 T Ferrailles pour partie des LD 120.000 T</p>	<p><u>Extension par unité HYL</u></p> <p>Gaz naturel pour unité HYL 469 millions de m³ Ferrailles pour fours électriques - 143.000 T Electrodes pour fours électriques - 6.660 tonnes.</p>

Avantages et Inconvénients de l'extension par unité HYL

L'avantage certain c'est l'économie des devises.

Le problème majeur est posé par la nature de l'acier que les aciéries électriques pourront produire par le traitement d'éponges de fer.

Avec les techniques actuelles l'acier élaboré par le procédé HYL, à partir de minerai de l'Ouenza, ne pourrait être utilisé qu'à la fabrication de tôles fortes ou de bobines destinées à la fabrication de tubes.

Ce qui nous amène à dire qu'avec les progrès de la **SCIENCE** d'ici quelques années le procédé HYL sera sûrement le plus employé au détriment de l'ancien procédé traditionnel : Haut fourneau.

L'INDUSTRIE DU CIMENT

L'industrie du ciment consomme une quantité considérable d'énergie thermique, les frais combustible représentent environ 25 à 30% du prix de revient total du produit final.

L'énergie thermique sert à la cuisson de la pâte (mélange calcaire-argile) pour obtenir le clinker.

Pour la production du clinker, l'emploi de gaz naturel permet un réglage automatique de la température de cuisson. En outre l'utilisation du gaz naturel améliore la qualité du clinker, augmente la productivité par ouvrier et réduit les investissements nécessaires lors de l'établissement de nouvelles cimenteries.

Les charges de stockages sont réduites. L'absence de consoion permet un allongement de la durée des réfractaires. L'absence de soufre, la facilité d'allumage, et l'automatisation facilitent l'exploitation .

L'industrie du ciment aura deux avantage à utiliser le gaz naturel.

En 1968 2 cimenteries en Algérie fonctionnent au gaz naturel ce sont :

- L'usine d'Alger Pointe Pescade (ex Lafarge) qui produit 500.000 tonne de ciment par an;
- L'usine de Zahane qui produit 100.000 tonnes

Le 24 Janvier 1970 un accord portant sur l'extension de la cimenterie de Mestah (ex Rivet) a été signé

L'usine de Mesftah devrait produire 1.00.000 tonnes par an . Elle fonctionnera au gaz naturel

En projet il y a l'usine d'Aedjar Soud (Annaba) dont l'accord de réalisation a été signé.

CIMENTEIERES EN ALGERIE

LIEU	ALGER par période	ZAHANA (Oran)	MESTAH 19 72-73	HADJAN SOUD (Annaba)
Production 10 ³ tonne/an	500	100	100	
Consommation de gaz naturel en 10 ⁶ m ³ /an	65	58	120	

L'INDUSTRIE DE LA CERAMIQUEA - INDUSTRIE DES PRODUITS ROUGES

(bricues tuiles produits réfractaires)

Le combustible sert pour les opérations de cuisson et de séchage dans des plans

Consommation de chaleur spécifique	GAZ	FUEL	CHARBON
Four Hoffusenu keal /KG	1 5 0	1 0 0	1 5 0
Four tunnel keal /KG	3 0 0	3 0 0	3 3 0

Le problème est d'obtenir une température bien réglée et homogène.

La pureté du gaz naturel et son pouvoir calorifique élevé permet la chauffe directe

Lors de la cuisson dans le cas d'utilisation du four tunnel, le gaz naturel permet un gain de consommation thermique et une économie de main d'oeuvre de l'ordre de 20%. Les gains de rendements sont forts par rapport au charbon. Il est plus facile de contrôler la qualité des produits et d'autre part il y a diminution des rebuts. Il y a d'autre part diminution du temps de cuisson et possibilité d'automatisation.

B - INDUSTRIE CERAMIQUE FINE

(grés - faïence -porcelaine)

Le combustible est utilisé pour la cuisson, le séchage et les opérations de décoration vernissage.

Le gaz naturel, en tant que combustible fin et pur a entraîné des améliorations dans la qualité, l'automatisation, l'économie de main d'oeuvre et la diminution de rebuts.

Bricouteries utilisant le gaz naturel à Alger

- Bricouterie de DENADJI OMAR	0,610 ⁶ m ³ /an
- " E. ABDELMADDER	0,665 10 ⁶ m ³ /an
" EL NASR	0,665 10 ⁶ m ³ /an

Une unité de céramique et sur le point d'être achevée à Guelma, une autre de gazoduc H R- SKIKDA est prévu pour alimenter la ville de Guelma.

Capacité : 300 tonnes de porcelaine /an 60% articles courants 40% articles fins.

L'INDUSTRIE DU VERRE

Cette industrie a besoin de chaleur et il lui faut des combustibles raffinés. Le coût du combustible représente une fraction importante dans le coût total de production.

L'énergie thermique est essentiellement utilisé à la cuisson et à la recuisson

Consommation Spécifique	Verre plat (pour obtenir 1 tonne)	verre creux (pour obtenir une tonne)
Gaz Naturel	5,2 M TH	3,6 M TH
Electricité	350 KW	250 KW

L'usage four y est prépondérat.

COMPARAISON AVEC LES AUTRES COMBUSTIBLES

Prix d'équivalence

Four à fusion

1,60 par rapport au charbon
1,00 par rapport au fuel

Four de traitement

1,30 par rapport au charbon
1,10 par rapport au fuel

AUTRES AVANTAGES

-Le gaz naturel permet de maintenir le verre à des températures stables, permet d'éliminer les rebuts et d'améliorer la qualité.

- Possibilité d'automatisation

- Pollution atmosphérique est moindre.

L'Algérie possède une unité de production de verre creux (bouteillerie, gobeletterie et flaconnage) localisée à ES-SENIA - ORAN doté d'un seul four.

(Verrerie Africaine du Nord)

Production : 1.000 tonnes/an
Consommation : 8 millions M3/an

Le mercredi 11 Mars 1970 signature d'un contrat pour la construction d'un complexe verrerie à ORAN.

Ce complexe produira du verre creux

La capacité prévue est de 56.000 tonnes/an

Ce complexe comprendra :

Un atelier de composition enlèvement automatique

2 fours

Il est prévu d'ajouter au même four ce qui portera la capacité de production à 100.000 tonnes / an de verre creux

En cours de construction il y a une usine qui doit produire 10.000 tonnes/AN de verre plat.

Consommation probable en gaz naturel une fois les projets réalisés :

60 millions m³/an.

CENTRALES ELECTRIQUES

L'emploi du gaz naturel en remplacement des combustibles solides (charbon) et liquide (fuel) accroît le rendement des centrales électriques.

Avantage du Gaz naturel

Le facteur d'utilisation des chaudières augmente de 2 à 5 %
L'automatisation complète du processus de combustion dans les chaudières devient possible.

Le matériel s'use moins vite.

La pollution des zone avoisinant les centrales thermiques électriques est moindre.

Le travail s'effectue dans les conditions plus salubres.

En Algérie deux centrales thermiques utilisent du gaz naturel

Lieu	Production	Consommation
Alger (Port II)	60 MEV	110 millions m3/an
RAVIN BLANC (Oran)	40 MEV	68 millions m3/an
ANNABA (En construction)	60 MEV	110 millions m3/an
SKIKDA (En projet)	60 MEV	110 millions m3/an

En outre pour éviter les pannes d'électricité et pour satisfaire les demandes d'électricité en période de pointe la SONEGAS prévoit l'installation de turbine à gaz qui a l'avantage de dépanner très rapidement (-----)

Projet d'installation de turbines à Gaz

La SONEGAS va installer des turbines à gaz à :

- LAGHOUAT - GARDAIA - ELOUED
- RELIZANE - ALGER - CONSTANTINE.

Consommation : 50 Millions m3 par an.

.../...

INDUSTRIE TEXTILES

L'énergie est utilisée sous forme mécanique (électricité)
soit sous forme thermique (vapeur).

Le gaz naturel sert au gazage des tissus, du séchage sur rames,
au chauffage de calandres, à la polymérisation.

Avantage :

- Economie de main d'œuvre
- Coût de conversion réduit.

Coefficient d'équivalence pour les sècheirs et étuves :

1,20 par rapport au charbon,

1,04 par rapport au fuel.

En Algérie

L'Usine Draa-Ben-Khedda (Tizi Ouzou)

Utilise du gaz naturel.

d'autres usines textiles utilisent du gaz naturel

Tel que VALMY (ORAN) consommation : 1,3 Millions m³/an.

Industrie du Caoutchouc

A alger, El-Harrach

SATI (Michelet) Consommation : 2,5 millions m³/an.

La raffinerie d'alger, utilise 21 Milliers de m³/an de gaz
naturel.

Industrie Alimentaires :

De nombreuses industries alimentaires utilisent le gaz naturel ce sont :

- Les huileries
- les sucreries
- les boulangeries industrielles
- les biscuiteries et biscoteries
- Les abattoirs etc.....

Avantages dus au gaz naturel

- Amélioration de rendement des foins
- Coût de conversion réduit
- Amélioration de la qualité
- Propreté accrue
- économie de main d'oeuvre.

Coefficients d'équivalence pour les chaudières

1,15 par rapport au charbon,
 1,09 par rapport au fuel

EN ALGERIE

<u>Industrie</u>	<u>Noms</u>	<u>Consommation</u>
Huilerie	SNCG	3 millions m3 / an
Huilerie	SNCG	5,5 Millions m3/ an
Huilerie	SNCG	1,5 Millions m3 / an
Sucrerie	SOGEDIS	5,0 Millions m3/ an

- 35 -

Evolution des consommations du gaz naturel par type d'usage
en Algérie

ALGERIE	CONSOUMATION	% TOTAL
Centrale thermique	178 millions m ³ /an	43
Cimenterie	123 millions m ³ /an	29
Raffinerie	21 millions m ³ /an	5
Huilleries	10 millions m ³ /an	2,3
Cellulose	10 millions m ³ /an	2,3
<u>Les autres industries</u>		
(Acilor, Van)	21 millions m ³ /an	5
Distribution publique	48 millions m ³ /an	13

LA CONVERSION AU GAZ NATUREL

La houille en tant que matière première pour la production du gaz a totalement disparu de certaines régions. Depuis des années, les produits pétroliers lui ont été substitués. En particulier, l'arrivée du gaz naturel d'Hassi R'Mel vers les grandes villes d'Algérie, de France, de Grande Bretagne... a profondément modifié les structures gazières locales.

La distribution de ce nouveau combustible à des consommateurs dont l'équipement est conçu pour l'utilisation du gaz de ville classique a posé des problèmes. Le gaz naturel est composé de plus de 80 % de méthane et son pouvoir calorifique est approximativement deux fois plus élevé et par combustion ne s'effectue pas de la même façon. Il faut donc :

- 1°) Modifier la composition du gaz naturel par un traitement approprié pour le rendre substituable au gaz de ville.
- 2°) Modifier les appareils d'utilisation pour les adapter au nouveau gaz en vue d'utiliser le gaz naturel à l'état pur.

La distribution du gaz naturel à l'état pur présente de nombreux avantages. Cependant, elle nécessite un certain nombre d'opérations de conversion destinées à aménager le niveau de distribution et à transformer les brûleurs des appareils d'utilisation pour leur permettre de fonctionner au gaz naturel.

L'aménagement du réseau de distribution est nécessaire pour deux raisons.

D'une part, le passage au gaz naturel se fera souvent quartier par quartier et il est alors nécessaire de diviser le réseau en secteurs pouvant être isolés et bénéficiant d'une double possibilité d'alimentation en gaz :

Gaz manufacturé, gaz naturel.

D'autre part, une révision du réseau ancien est indispensable pour tenir compte des caractères différents du gaz naturel et du développement des ventes.

Ainsi l'alimentation de la ville en gaz naturel nécessite la pose d'une canalisation qui ceinture l'agglomération et sur laquelle se grefferont les antennes qui desservent les banlieues relativement éloignées.

- 38 -

En Algérie, les opérations de conversion qui ont connu une nette accélération depuis la commercialisation du gaz naturel d'Hassi R'Mel ont intéressé à fin 1961 les villes d'ALGER et d'ORAN.

La SONEGAS avance la date de 1972, date à laquelle en Algérie, les abonnés ne seront alimentés qu'au gaz naturel.

En 1972, les usines à gaz du Hamma à ALGER, de CONSTANTINE, d'ORAN seront reformés.

Ainsi les problèmes que posait le gaz naturel ont été résolus et le gaz naturel sera utilisé dans toute l'Algérie à l'état pur.

On peut sans se tromper dire que 1969/1970 constitue la charnière par laquelle la SONEGAS passe d'un passé où elle ne distribuait que 400 millions de M³/an (de 1963 à 1969) à un avenir très prometteur. Il est prévu d'atteindre près de 3 milliards de m³ en 1973/1974.

Après TIZI-OUZOU, MEDEA, 24 villes de l'ouest, il est prévu d'alimenter à l'aide d'antenne de gazoducs toutes les localités se trouvant sur le trajet du gazoduc existant Hassi R'Mel/Arzew/Alger et du gazoduc en construction Hassi R'Mel/SKIKDA .

Ce gaz naturel atteint les villes suivantes :

- TIZI OUZOU : Le gazoduc Réghaia/Draa Ben Khedda/Tizi-Ouzou long de 76 km alimente :

- l'usine de textile de Draa Ben Khedda
- l'usine de coton des Issers
- les briquetteries de Reghaia, de Boudouaou

La capacité du gazoduc est de 8 000 m³/h pouvant être portée à 35 000 m³/h.

- MEDEA : c'est un gazoduc long de 30 km qui alimente MEDEA en gaz naturel. L'ouvrage a coûté 10,4 millions de DA et doit faire bénéficier 2 000 familles de cette richesse naturelle de l'Algérie en plus des centres industriels qui sont appelés à être créés grâce à ce combustible à bon marché.

../..

LACHOUAT : Il est prévu d'amener le gaz naturel à Ghardaia où on prévoit d'ici fin 1971, la construction d'une centrale thermique à deux trubines de 6 000 KW chacune.

L'ENERGIE TOTALE

Il faut comprendre sous ce vocable la fourniture exclusive de gaz naturel pour répondre à l'ensemble des besoins énergétiques d'un centre de consommation (allant du foyer domestique à l'entreprise industrielle) y compris ceux en électricité par le moyen d'un moteur à gaz. Cette politique a été développé depuis un certain temps déjà aux ETATS UNIS par les compagnies gazières notamment pour répondre à l'action faite en faveur du "heut électrique". Ces dernières ont souligné l'intérêt de telles réalisations lors de la fameuse et récente panne générale d'électricité sur la côte est des USA, Seuls les centres équipés en "énergie totale" ayant continué à avoir du courant. D'autre part, dans cette même optique et dans le cadre de recherches générales sur les piles à combustibles, des compagnies américaines ont étudié des piles à gaz naturel qu'elles espèrent commercialiser rapidement chez les consommateurs.

LES TURBINES A GAZ NATUREL

Le nom de "turbine à gaz" désigne non seulement le turbo-moteur (turbine pure et simple) mais tout l'ensemble de machines et d'appareils qui doivent, par l'intermédiaire du gaz, transformer une partie de l'énergie thermique retirée du combustible utilisé en énergie mécanique.

C'est aux Etats-Unis qu'ont été montées les premières installations de turbines à gaz naturel.

Le développement des turbines à gaz, comme unité de force matrice, trait à leur pouvoir de consommation d'une gamme très étendue de combustibles, dont il est tiré un rendement thermodynamique élevé sans exiger d'eau. Les gammes de puissances sont également très larges.

Le champ des applications des turbines à gaz est vaste. Ainsi dans la production d'électricité elle concurrence les centrales thermiques en étant utilisée comme centrale de pointe. Les turbines à gaz ont l'avantage de pouvoir être mise en marche très rapidement et d'être ainsi un moyen de dépannage appréciable.

C'est également comme centrale d'appoint, à mise en marche automatique et fonctionnant sans surveillance continue, que la turbine à gaz présente des avantages.

Les turbines à gaz sont utilisées préférentiellement dans le monde dans :

- l'industrie (transport des gaz par pipeline, pétrole) industries chimiques, sidérurgie, raffineries, ...)
- Energie électrique (production d'électricité)

- Transport (générateurs de locomotives électriques).

Ainsi aux Etats-Unis 27 turbines à gaz de 4870 CV et 31 de 8500 CV assurent un service régulier sur des réseaux montagneux et difficiles de l'Ouest des Etats-Unis.

Il convient de signaler que les combustibles utilisés sont : Gaz naturel, produits lourds de distillation, huiles résiduelles, combustibles combinés.

L'Algérie, pays producteur de gaz naturel utilise les turbines à gaz. Pour le moment elles sont utilisées :

1. Pour produire de l'électricité :

- à Hassi R'Mel une turbine à gaz naturel produit l'énergie électrique nécessaire aux installations.

- La SONALGAZ prévoit l'installation de turbines à gaz pour 1970-1971 dans les villes suivantes :

- LAGHOUAT - CHARDAIA - EL OUED -
- ALGER - RELIZANE - CONSTANTINE -

2. Pour le transport du gaz (stations de compression)

- gazoduc Hassi R'Mel - ARZEW
- gazoduc " - SKIKDA (en construction)
- gazoduc " - ARZEW (projet)
- Pipe GPL/condensat. HASSI MESSAOUD - ARZEW (en construction)

3. Pour le transport du pétrole (station de compression)

- Oléoduc Haoud El Hamra - BOUGIE
- " " - ARZEW
- Oléoduc Mesdar Haoud El Hamra - SKIKDA (en construction)

LE GAZ NATUREL, CARBURANT DE DEMAIN

En liquéfiant le gaz naturel, l'industrie gazière à pénétré dans un domaine qui lui était jusqu'à présent inconnu : celui de la physique des basses températures qui constitue actuellement un des secteurs les plus avancés et les plus prometteurs de la recherche.

La liquéfaction du gaz naturel a résolu le problème de son transport par mer ; les Etats Unis et le Canada utilisent le gaz naturel sous forme liquéfié pour le stockage en vue de l'écrêtement des pointes extrêmes de consommation (peak showing).

Des recherches ont été réalisées en vue de l'utilisation du gaz naturel liquéfié (GNL) ou du méthane liquéfié seul comme combustible pour différentes sortes de moteurs ou réacteurs (ENPA).

Le GNL est le carburant de choix pour la propulsion des avions transcontinentaux de la deuxième génération (celle qui suivra le "Concorde" et des émules).

Etant donné les vitesses prévues (3000 Km/h) l'un des problèmes majeurs à résoudre est constitué par l'échauffement de ces appareils au contact de l'atmosphère. Le GNL présente beaucoup d'avantages sur le Kérosène carburant utilisé jusqu'à présent.

Les avantages sont :

- Il coûte moins cher
- A poids égal il fournit une énergie 15 % supérieure au Kérosène.
- Il suffit d'une température de 280° C pour qu'un mélange d'air et de Kérosène s'enflamme spontanément.

Cette température peut facilement être atteinte par exemple en cas de fuite dans le circuit d'arrivée du carburant aux réacteurs de l'avion : le Kérosène entre en contact avec les tôles chaudes, s'évapore et s'enflamme.

Mais pour le gaz naturel, la température nécessaire à l'inflammation spontanée est de 650° C.

D'autre part, la basse température du GNL, son évaporation rapide dans l'air ambiant font que le gaz naturel lui-même a un effet réfrigérant.

Ce qui élimine les risques d'incendie.

Dans les années à venir les véhicules terrestres pourront utiliser comme carburant le gaz naturel.

Les essais en cours ont montré que sur des véhicules mixtes (moteur pouvant utiliser soit de l'essence, soit du gaz naturel) le kilomètre parcouru revenait 50 % moins cher que sur les mêmes véhicules fonctionnant uniquement à l'essence.

Le gaz naturel peut être considéré comme l'un des meilleurs carburants, car il présente plusieurs caractéristiques intéressantes :

- indice d'octane naturellement élevé (125) c'est-à-dire grande propriété anti-détonnante.
- pouvoir calorifique élevé de 11.500 cal/kg en moyenne
- absence de pollution atmosphérique
- propension à développer des valeurs considérables pour le couple moteur, même aux plus faibles vitesses de rotation, c'est-à-dire à base régime de fonctionnement.
- Augmentation du champ de stabilité de fonctionnement du moteur parce que les moteurs à méthane tolèrent des excès d'air supérieurs de 20 % à ceux que permettent les autres carburants.
- Le désavantage du gaz naturel comme carburant est de présenter un taux thermique volumétrique du mélange carburé moindre que

les carburants liquides. (il faut augmenter le taux de compression du moteur).

Le gaz naturel peut donc être utilisé d'une façon très avantageuse dans différentes branches de la locomotion ; véhicules automobiles, véhicules poids lourds, traction ferroviaire, navires.

Pratiquement le gaz naturel en tant que carburant ne pose aucun problème.

Actuellement il existe une polémique concernant la pollution de l'air par les gaz d'échappement des véhicules. L'utilisation du gaz naturel en tant que carburant éviterait celle pollution.

TRANSPORT INTERCONTINENTAL DU GAZ NATUREL SOUS FORME LIQUIDE
PAR NAVIRES METHANIERES

Le gisement de gaz naturel d'Assi R'Mel en Algérie est l'un des plus riches gisements de gaz naturel actuellement connus dans le monde.

La capacité de production de ce gisement étant très supérieure aux besoins propres de l'Algérie, d'énormes quantités de gaz se trouvent disponible pour l'exportation, à condition toutefois qu'on puisse les transporter vers des régions de grande consommation telles que l'Europe ; l'Angleterre et les Etats-Unis.

La mer nous séparant de ces marchés possibles, le transport du gaz naturel sous forme liquide par navires représente une des solutions originales qui se développe à travers le monde.

L'ensemble des opérations constitue une chaîne dont les maillons nettement différenciés techniquement et économiquement sont :

1. Production - (gisement - puits -)
2. Transport à la côte (gazoducs)
3. Liquéfaction (usines)
- 4? Transport par navires (methaniers)
5. Regazéification
6. Distribution.

1 - PRODUCTION -

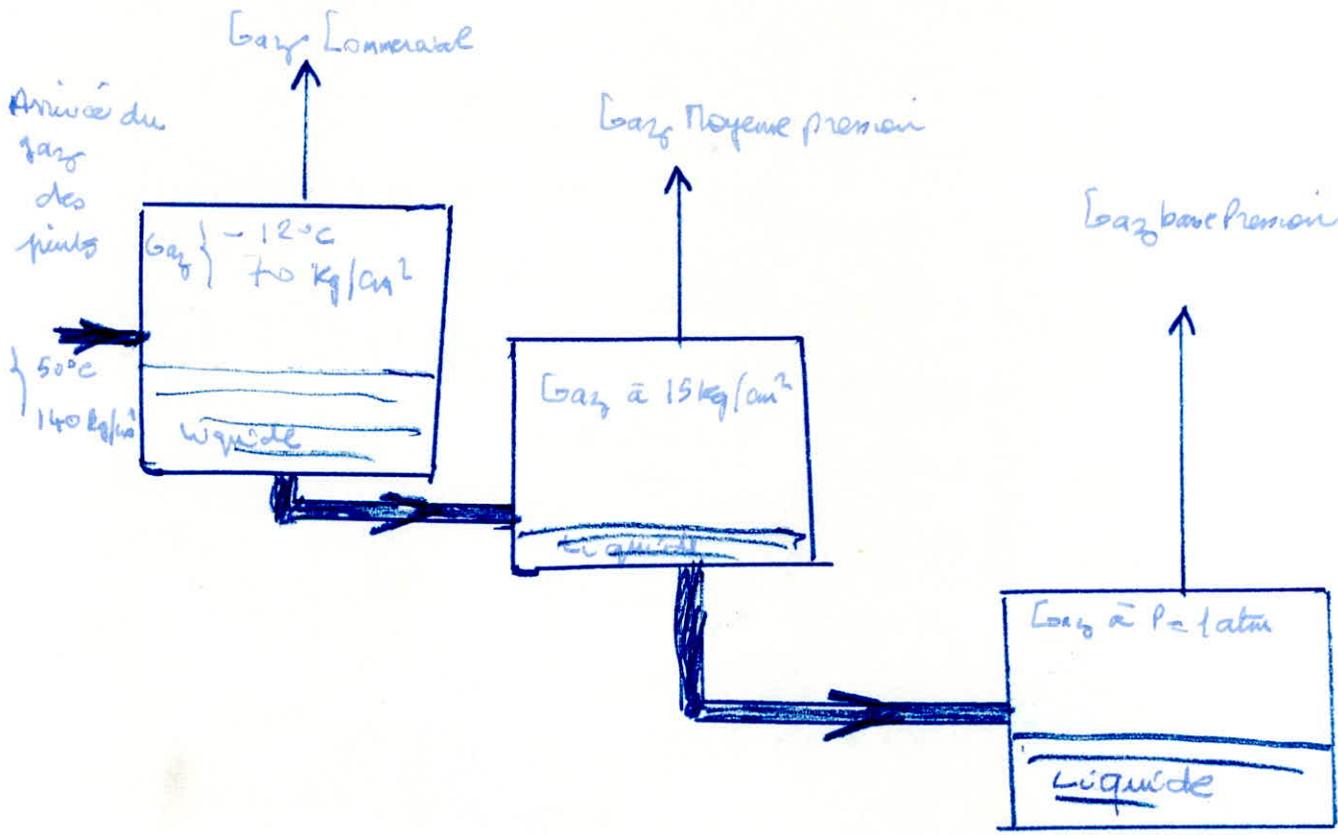
Le gisement de Hassi R'Mel est sensiblement une ellipsoïde de 75 km x 45 km.

Le gaz naturel est produit à Hassi R'Mel à partir de 10 puits qui assurent ainsi une production supérieure à 3 milliards de m³/an.

Dans le cadre de l'augmentation de la production il est prévu le forage de 17 puits supplémentaires sur 4 ans qui permettent une production de 6 milliards de m³ par an à partir de 1971.

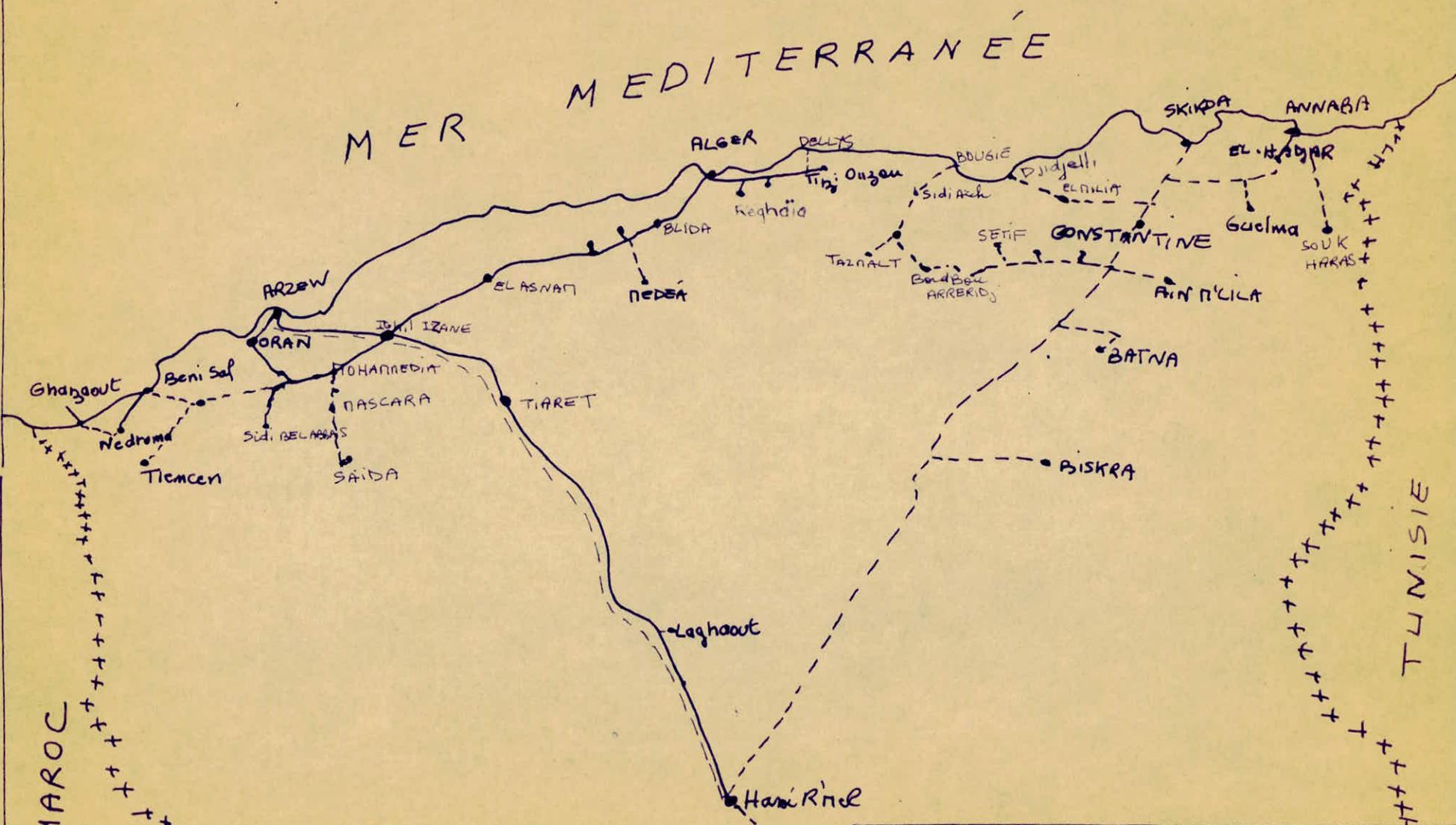
Ce gaz naturel produit dans les différents puits est traité dans le centre de traitement.

Le gaz arrivant au centre est traité suivant le procédé "de détente avec production de Froid" (c'est-à-dire Cold frac process) afin de séparer le condensat du gaz. Voici le principe schématique de fonctionnement du centre de traitement.

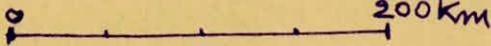


MER

MEDITERRANÉE



Ech: 1/4 000 000^e



ETAT DU RESEAU DEGAZ

LEGENDE } — gazoducs existants
 { - - - - - gazoducs en projets

Tête de puit

Constituants	Composi- tion (%)
Méthane	79,5
Ethane	7,5
Propane	2,5
Butane (+)	5
Anhydride car- bonique + azote	5,5

Sortie de l'usine de
traitement

Constituants	Composi- tion (%)
Méthane	83,5
Ethane	7
Propane	2,1
Butane (+)	1,4
Anhydride carbonique	0,21
Azote	5,79

Le gaz à la sortie de l'usine est acheminé jusqu'à maintenant vers la côte par le gazoduc. Hassi R'Mel - Arzew et bientôt vers Skikda. Le centre de traitement comprend :

1. les unités de traitement de gaz
2. Le complexe de stabilisation des produits pétroliers
3. Un complexe auxiliaire d'injection et de régénération du glycol, corps utilisé pour éviter la formation d'hydrates solides qui risquent de détériorer les conduites de gaz.

2 - TRANSPORT A LA COTE -Réseau de gazoducs en ALGERIE

La mise en service en Mai 1961 du gazoduc Hassi R'Mel - Arzew a permis d'acheminer vers la côte dès 1963 400 millions de m³ de gaz naturel - Actuellement c'est 3 millions de m³ que transporte chaque année ce gazoduc.

-(Après installation de 3 stations de compression sur le trajet du gazoduc qui utilisent des turbines alimentées au gaz naturel).

Ce gazoduc desserve l'Ouest de l'Algérie et la Région Algéroise.

- Il est prévu pour 1971 la mise en service d'un gazoduc Hassi R'Mel - Skikda qui devrait transporter dans la phase finale 13 milliards de m³/an.

Ce gazoduc desservira l'Est Algérois.

- A l'état de projet pour fin 1973, il est prévu dans le cadre du contrat signé entre SONATRACH et El-paso la mise en service d'un gazoduc entre Hassi R'Mel et Arzew qui devrait acheminer dans la phase finale 10 milliards de m³/an.

Gazoduc HASSI R'MEL - ARZEW

Ce gazoduc qui achemine 3 milliards de m³/an de gaz naturel alimente :

- . l'usine de liquéfaction d'Arzew (CAMEL)
- . Le complexe d'ammoniac d'Arzew
- . Les centrales électriques et les cimenteries d'Alger et d'Oran.
- . Les usines qui se trouvent sur le trajet du gazoduc
- . les villes pour les distributions publics (SONALGAZ).

Dans le cadre du plan quadriennal, ce gazoduc doit alimenter toutes les villes de l'Ouest Algérien, du département d'Alger, de Médéa, de Grande Kabylie et de toutes les villes se trouvant sur le trajet du gazoduc (OUARGLA, LAGHOUAT.....).

Pour cela la SONALGAZ installe des antennes de gazoduc tout le long du gazoduc. Il faut noter l'effort gigantesque de la SONALGAZ pour atteindre l'objectif du plan quadriennal qui est :

"Généralisation du gaz naturel dans tous les foyers, dans toutes les usines (biquetterie, cimenterie.....)!"

Le gaz naturel doit assurer l'industrialisation de l'Algérie.

Gazoduc - HASSI R'MEL - SKIKDA

Le gazoduc long de 580 km et qui traversera tout l'Est Algérien pourra acheminer jusqu'à 13 milliards de m³ de gaz par an.

Des Bretelles de branchement placées tout au long de son parcours alimenteront en gaz naturel toute la région de l'Est (voir carte).

Le gaz naturel alimentera notamment :

- . L'usine de liquéfaction de Skikda
- . La centrale électrique d'Annaba
- . La centrale électrique de Skikda
- . Le complexe d'ammoniac de Skikda
- . L'usine d'engrais phosphates d'Annaba
- . Le complexe sidérurgique d'El-Hadjar (Annaba)
- . La raffinerie de Skikda
- . Les complexes d'aluminium, de zinc, de plomb à Annaba
- . Le complexe pétrochimique (matières plastiques) de Skikda
- . Les industries de matériaux de constructions,.....
- . Distribution publique.

Gazoduc - HASSI R'MEL - ARZEW

Ce gazoduc long de 505 km doit acheminer 10 milliards de m³ de gaz par an vers Arzew où il sera liquéfié avant d'être exporté vers la côte Est des Etats-Unis.

L'usine de liquéfaction qui sera construite à Arzew doit liquéfier 10 milliards de m³/an.

La SONATRACH a conclu le mercredi 12 février 1969 un contrat pour l'étude d'un gazoduc de 900 mm de diamètre, gazoduc aura un tracé parallèle à celui du gazoduc existant (Hassi R'Mel Arzew).

La mise en service de ce gazoduc est prévu pour 1971.

Le gaz naturel transporté par ce gazoduc est destiné à l'exploitation.

GAZODUC	DIAMETRE (mm)	LONGUEUR (km)	CAPACITE (milliards m ³ /an)	MISE EN SERVICE
HR-ARZEW	605	505	2,8	1961
HR-SKIKDA	1008	580	13	1971
HR-ARZEW	900	505	10	fin 1973

Total : en 1974

Longueur des gazoducs : L = 1590 km

Capacité totale : V = 26 milliards m³/an.

Ainsi début 1974 c'est une production de 26 milliards de m³ de gaz naturel qui sera acheminé vers la côte par gazoducs.

Cette production, dont une partie (18 à 20) sera exportée sous forme GNL, servira à alimenter tous les complexes industriels, toute l'Algérie en gaz naturel. Elle permettra à l'Algérie de s'industrialiser très rapidement en lui fournissant un combustible et une matière première de choix.

Il ne faut pas oublier l'apport de devises grâce au GNL exporté.

3 - LIQUEFACTION DU GAZ NATUREL -

Pour constituer un marché intercontinental, comme cela, existe pour le pétrole, le gaz naturel devait franchir un obstacle de taille : les océans.

Depuis longtemps, le transport maritime du gaz naturel était techniquement possible à l'état gazeux mais n'offrait pas d'intérêt : pour être rentable, il fallait qu'en valeur calorifique transportée et compte tenu de ses avantages spécifiques, son coût puisse concurrencer sérieusement celui des produits pétroliers. Pour réaliser cette condition, une solution :

la liquéfaction.

Par contre, le transport maritime du méthane liquéfié posait un délicat problème absolument inédit.

Les premiers essais concernant ce genre de transport ont été réalisés à bord du "Méthane pioneer", navire de construction anglo-américaine, dont le premier voyage expérimental Etats-Unis, Angleterre s'est déroulé dans le courant du mois de février 1959. Au total, le Méthane Pioneer réalisa neuf voyages en 1959 et du début de 1960 qui amenèrent chaque fois à bien port, c'est-à-dire à CANVEY ISLAND, dans l'estuaire de la Tamise, la cargaison de 2000 T de méthane liquide chargée à LAKE CHARLES en LOUISIANE.

A partir du moment où le gaz naturel liquéfié (GNL) pouvait être transporté aussi sûrement que le pétrole on a pensé à créer des usines de liquéfaction de plus en plus importantes dans les pays producteurs de gaz naturel.

La première chaîne du gaz naturel liquéfié a pris naissance en ALGERIE grâce à la construction de l'usine de liquéfaction (CAMEL) à ARZEW.

Ensuite, les résultats obtenus étant encourageants, les progrès en ce qui concerne le GNL avaient très rapidement, l'Algérie a lancé deux autres projets d'usines de liquéfaction à Skikda et à Arzew. 2 usines en Lybie et en Alaska pourront exporter des gaz naturels liquéfiés.

Ainsi en Algérie :

- Usine à Arzew (CAMEL) 1965
- Usine à Skikda (SONALGAZ) 1972
- Usine à Arzew (SONATRACH) 1974

En Lybie :

- Usine à Maiw-El-Brega (difficultés de mise en rente)(1970
(construite par ESSO LYBIA

En Alaska :

- Usine à Kenaï (en construction par Phillips)

Au Japon :

- Usine de Brunei

L'USINE DE LIQUEFACTION D'ARZEW - CAMEL

Elle traite depuis 1965 1,5 milliards de m³ de gaz naturel correspondant à 2.500.000 m³ de GNL.

1 milliard de m³ de gaz est destiné à l'Angleterre tandis que 500 millions de m³ sont destinés à la France.

Procédé -

Le procédé CAMEL est fondé sur le principe de la cascade frigorifique. Le froid est produit par trois cycles fermés, utilisant dans l'ordre, le propane, l'éthylène et le méthane. Les échanges des chaleurs sont imbriqués, c'est-à-dire que la source chaude de l'un constitue la source froide de l'autre, l'ensemble des calories étant finalement évacué par l'eau de mer. Le gaz naturel préalablement récomprimé à 40 Bars ; se refroidit dans les évaporateurs du cycle propane, se condense dans ceux de l'éthylène et se sous refroidit dans le cycle méthane, avant d'être détendu à la pression atmosphérique et envoyé au stockage.

Le gaz naturel liquéfié est stocké à - 165° C à la pression atmosphérique, dans trois réservoirs métalliques de 11.000 m³ et dans un réservoir en excavation de 38.000 m³.

Deux portes permettent de charger un méthanier en 15 heures.

L'USINE DE LIQUEFACTION DE SIKKDA (SONALGAZ)

Les progrès enregistrés à la suite de la réalisation de la CAMEL qui ont porté à la fois sur les procédés et sur la taille des unités de fabrication ont encouragé l'Algérie à passer en 1968 une commande d'une deuxième usine de liquéfaction.

Elle sera construite à SIKKDA. Elle doit démarrer en 1972 et traitera dans un début 4,5 milliards de m³/an puis peut aller jusqu'à 6 milliards. Ce gaz est destiné essentiellement au marché français.

Avant de procéder à la liquéfaction du gaz naturel proprement dite il faut préparer le gaz.

PROCEDE - LIQUEFACTION DU GAZ

La liquéfaction du gaz naturel est effectuée selon le procédé TEAL (Société des Procédés l'Air Liquide et Technique de liquéfaction des Gaz Naturels).

C'est un procédé à cascade dite "incorporée" fonctionnant entre trois niveaux de pression et utilisant un seul fluide frigorigène (mélange d'hydrocarbures et d'azote), contrairement au procédé utilisé par la CAMEL qui est une cascade "classique" à trois fluides frigorigènes purs (propane) éthylène, méthane).

Dans la cascade classique, chaque fluide frigorigène après condensation, est vaporisé à basse pression à des températures de plus en plus basses pour chacun d'eux (-40° pour le propane, - 90° pour l'éthylène, - 160° pour le méthane.) Cela permet de refroidir, liquéfiée puis de nous refroidir le gaz naturel.

Dans la cascade incorporée, le mélange frigorigène, après des condensations revaporisations partielles à trois pressions différentes (1, 5, 6 et 37 bacs), permet le refroidissement, la liquéfaction et léger sous-refroidissement du gaz naturel. Celui-ci peut alors être stocké à l'état liquide à pression atmosphérique à - 165° C environ.

STOCKAGE - CHARGEMENT -

Le gaz naturel liquéfié (GNL) en provenance des unités de fabrication est stocké dans deux réservoirs métalliques aériens à double paroi. Chacun des réservoirs à une capacité utile de 56.000 m³.

Les vapeurs d'azote et d'hydrocarbures produites par évaporation ainsi que celles déplacées pendant le remplissage des bacs, sont évacuées vers la **torche** de l'usine où elles sont brûlées.

Le chargement des navires méthaniers se fait par deux postes de chargement munis de bras articulés. Une conduite de transfert et une station de pompage permettent le remplissage des navires à partir des réservoirs de stockage au taux de 4000 m³/heure.

Le gaz liquide à - 165° C sera transporté dans deux méthaniers dont le "Hassi R'Mel" jusqu'au grand port pétrolier de FOS à 50 km de Marseille.

Le gaz liquide sera alors vaporisé et distribué en France par un réseau de gazoducs.

USINE DE LIQUEFACTION D'ARZEW - (SONATRACH - EL PASO)

Avant même que l'usine de SKIKDA (SONALGAZ) ne commence à fonctionner, la SONATRACH vient de signer un contrat avec EL PASO (ETATS-UNIS), contrat qui prévoit la construction d'une usine de liquéfaction à Arzew de capacité 10 milliards de m³/an. Ce contrat prévoit la livraison de 10 milliards de m³/an de gaz naturel pendant 25 ans sur la côte Est des ETATS-UNIS.

Les **livraisons** commenceront en principe dès la fin 1973.

A cet effet et pour la première fois de l'industrie du gaz naturel, en premier chargement de gaz naturel algérien à destination des USA à eu lieu le 20 mars 1970. C'est un navire de capacité de 40.000 m³ de GNL qui a entrepris la traversée de l'Atlantique Nord à destination des ETATS-UNIS.

C'est sous l'intravention de la SONATRACH en collaboration avec la Société British Méthane que le "Esso Brega" méthanier moderne avec sa cargaison de 40.000 m³ de GNL a quitté le port d'Arzew transportant l'équivalent de 24 millions de m³ de gaz naturel qui seront livrés à Stalan Island, îlot situé devant la ville de New York où se trouvent les installations de réception et de regazéification de la Compagnie

Le voyage de "Brega" durera 10 jours.

Le gaz sera liquéfié par des "lignes" de l'ordre de 1,5 milliards de m³/an de capacité unitaire.

Usine de liquéfaction en ALGERIE

LIEU	CAPACITE MILLIARDS M3/AN	PROCEDE	DESTINATION DU GNL	DATE
ARZEW	2	Cascade frigorifique	France Angleterre	1965
SIKIKDA	6	Teal	Marché Européen	1972
ARZEW	10		Marché Américain	fin 1973

Les autres Usines de liquéfaction dans le monde

Essentiellement situé en Lybie et en Alaska.

En Lybie c'est à Marsa El Brega

En Alaska c'est à Kenai

Au Japon, c'est à Brunei

L'usine de Mara El Brega de Lybie

Elle est construite pour traiter 5,1 milliards de m³ de gaz naturel dont 4 milliards sont destinés au marché Italien tandis que 1,1 milliard est destiné à l'ESPAGNE (Barcelone).

Le gaz naturel traité à l'usine de liquéfaction de Marsa El Brega provient de deux sources :

la principale et le gisement de ZELTEN qui découverte en 1959 produit actuellement 600.000 bls/j. La seconde située à 80 km au Nord Ouest de la première est exploitée par Esso et donne environ 125.000 bls/j.

Ce gaz est acheminé sous pression de 720 sur l'usine de liquéfaction par un gazoduc de 176 km (en 36")

A son arrivée à Marsa El Brega, le gaz est récompensé à 650 psi et épuré pour éliminer le gaz carbonique et les composés sulfureux. Mais cette usine à des difficultés pour démarrer.

L'Usine de Keraï en Alaska

Phillip Petroleum et Marathon Oil se sont associés pour réaliser un complexe de liquéfaction transport gaz naturel en Alaska.

Ce complexe traitera 1,5 milliard m³/an. Ce GNL est destiné au marché japonais.

Tokyo électric utilisera 1,1 milliard m³/an tandis que Tokyo gaz consommera 0,4 milliard de m³/an.

TRANSPORT PAR NAVIRES (METHANIERES)

Sur la base des informations actuelles, le trafic intercontinental eurafricain en GNL doit s'élever à 9 milliards de m³/an et mobiliser 9 méthaniers d'ici à 1971 : vers 1975 ce sera 20 méthaniers qui transporteront 20 à 25 milliards de m³/an de gaz naturel.

Dans le cas de l'usine d'Arzew (CAMEL), les méthaniers anglais et français ont été construits selon la technique de la cuve autoporteuse.

Dans le cas de l'usine de Skikda les méthaniers sont équipés de cuves intégrées à la coque.

Désormais tous les méthaniers seront équipés de cuves intégrées à la coque.

USINES	METHANIER	CAPACITE M3	DATE
CAMEL	"Méthane Princess"	27.500	JUIN 1963
	"Méthane Progress"	27.500	SEPT 1963
	"Jules Verne"	25.000	SEPT 1964
SONALGAZ	2 méthaniers	2 x 40.000	NOV. 1971
ARZEW	10 méthaniers	10 x (120.000m3)	1972-1975
ALASKA	2 méthaniers	2 x 95.000	1970
LYBIE	4 méthaniers	4 x 40.000	1969-1970

TRANSPORT DU GNL PAR NAVIRE METHANIER

Inconvénient

- La chaîne du froid est coûteuse

Avantage

- On transporte le gaz sous un faible volume.
(1 m³ de GNL = 600 m³ de gaz naturel)
- Souplesse des livraisons individualisées, dans les ports du littoral européen proches des agglomérations consommatrices. On n'est pas lié à un itinéraire comme dans le cas d'une canalisation.
- Le méthane liquide à la pression atmosphérique et à la température de -162° C peut être transporté au delà des océans aussi aisément et aussi sûrement que le pétrole.

5 - REGAZEIFICATION -

Pour le GNL en provenance de la CAMEL, il est regazifié dans des installations de regazéification implantées à Canvey Island à l'embouchure de la Tamise et du Havre.

Les installations de regazéification du GNL sont situées sur les ports d'arrivées des méthaniers. Il faut noter que dans ces ports de gaz naturel est stocké.

Ainsi par exemple en 1962 la capacité de stockage du gaz naturel au Etats-Unis était de 80 milliards de m³. En France, les réservoirs souterrains de Beynes, Vernon, Denain et Thionville permettent le stockage du gaz naturel et du GNL. Il en reste d'autre. La capacité du réservoir de Vernon est de 1 milliard de m³ de gaz naturel.

6 - DISTRIBUTION -

L'arrivée du GNL aux ports des importeurs du GNL modifié leur industrie gazière.

Ainsi par exemple le Sud Est de la France qui n'est pas alimenté par le gaz naturel le sera grâce au GNL en provenance de Skikda. Le GNL débarqué à Fos sur Mer près de Marseille sera regazifié avant d'être injecté dans un réseau dont l'artère principale actuellement à l'étude devrait se raccorder au réseau du gaz de Lacq dans la région Lyonnaise.

TRAVERSEE DE LA MEDITERRANEE PAR CANALISATIONS ET TRANSPORT
EN EUROPE

Des études suivies d'essais à plus ou grande échelle avaient été effectuées jusqu'en 1960.

- gazoduc Transméditerranéen - Mostaganem - Carthagène

Cette conduite reposera sous 2.500 m de fond dans la méditerranée. Les tracés possibles de ce gazoduc sont les suivants :

- . gazoduc terrestre : Hassi R'Mel - Mostaganem
- . gazoduc sous marin : Mostaganem - Carthagène (Espagne)
- . gazoduc terrestre (longueur 200 km) qui traversera l'Espagne, la France en longeant le littoral (Carthagène, Alicante, Valence, Barcelone, Perpignan, Narbone, Nîmes).
- . gazoduc terrestre qui ira du Nord de Marseille vers le Sud de Paris. Ce gazoduc va se scinder en deux canalisations l'une vers la Belgique l'autre vers l'Allemagne (Stuttgart).

- Un projet prévoit la pose d'une canalisation de quelque 40 kilomètres de longueur, un peu à l'Ouest du détroit de Gibraltar, sur des fonds de l'ordre de 200 à 300 mètres.

Cette canalisation relierait donc la côte marocaine à la côte andalouse espagnole.

- Un troisième projet prévoit la pose d'une canalisation dans le détroit de Messine, reliant donc la côte tunisienne à la côte sicilienne.

Ces projets de gazoducs sous marin ont été les premiers qui ont fait l'objet d'études en vue d'exporter le gaz naturel d'Hassi R'Mel vers l'Europe

Le gazoduc sous marin avait l'avantage (sur méthanier) de porter sur des quantités de gaz extrêmement importantes (10 milliards m³/an) entre l'Algérie et l'Europe et de ce fait le coût de transport au m³ était particulièrement avantageux.

Mais en contre partie ce système possédait une double rigidité géographique et économique en ce sens que le gazoduc projeté constituait un ouvrage fixe, c'est-à-dire le type même de l'investissement ultra-lourd dont l'amortissement exige un fonctionnement régulier à pleine capacité pendant un temps assez long.

Ces projets n'ont pas encore aboutis pour des raisons politique et économique plus que techniques.

Signalons qu'en 1965 la SETREL a posé à titre d'essai la première conduite transméditerranéenne entre Mostaganem et Carthagène. L'expérience a réussi.

En 1965 on s'est intéressé au transport du GNL c'est pourquoi (il y a d'autres raisons) les projets de gazoducs ont été mis en veilleuse.

La SONATRACH vient de confier (14 février 1970 à la SONEMS l'étude du gazoduc sous marin entre la Tunisie et la Sicile. (Capacité prévu à l'ordre de 10 milliards m³/an).

Par ce geste la SONATRACH entend donner au gisement de gaz naturel d'Hassi R'Mel une production en rapport avec les réserves existantes.

(Ainsi de 26 milliards m³/an en 1974 la production passera à 36 milliards m³/an en 1976-1977).

Le méthane et ses dérivés

Le gaz naturel est en raison de sa teneur très élevée en méthane la source essentielle des synthèses partant de cet hydrocarbure.

Il est à la base de la fabrication de gaz de synthèse qui sert à la fabrication de produits de base tel que l'ammoniac, le méthane, l'acétylène et l'acide cyanhydrique.

Ces produits de base donne des dérivés qui sont :

- les engrais azotés
- les matières plastiques

Il ne faut pas oublier l'importante utilisation du méthane qui est la production du noir de carbone.

INDUSTRIE DU METHANE

I - LE GAZ DE SYNTHÈSE

Traité à la vapeur d'eau, 1 méthane donne un gaz de synthèse, riche en hydrogène et en oxyde de carbone.

	ΔH_{298}° Kcal/mol.	ΔS_{298}° Ue
1. $CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{k_1} CO + 3 H_2$	49,2712	51,328
2. $CO + H_2O \xrightleftharpoons{k_2} CO_2 + H_2$	9,8382	10,135
3. $CH_4 + 2H_2O \xrightleftharpoons{k_3} CO_2 + 4 H_2$	39,4330	41,193
réaction (1 + 2)		
4. $CH_4 \xrightleftharpoons{k_4} C (g) + 2 H_2$	17,8890	17,922
5. $2 CO \xrightleftharpoons{k_5} C + CO_2$	-41,2204	42,180
réaction (4 + 2 - 1)		
6. $C(g) + H_2O \xrightleftharpoons{k_6} CO + H_2$	31,3822	52,040
réaction (1 - 4)		
7. $CH_4 + CO_2 \xrightleftharpoons{k_7} 2 CO + 2 H_2$	59,1094	61,643
réaction (1 - 2)		
8. $CH_4 + 3/2 O_2 \xrightleftharpoons{k_8} CO + 2 H_2 O$	-124,1225	19,500

Le gaz de synthèse est la source de quatre groupes principaux de fabrication.

Dérivés chlorés à partir du Méthane

L'action du chlore sur le méthane donne jusqu'à une température de 250° C du chlorure de méthyle, matière première de la méthylcellulose et d'antidépresseurs pour essence, agent de réfrigération et intermédiaire pour colorants et produits pharmaceutiques. Mais le plus souvent on élève la température de réaction au delà de 400° C, pour obtenir la plus forte proportion possible de chlorure de méthylène, qu'on emploie comme solvant du succinate de cellulose, dans la fabrication des peintures et l'extraction des huiles et résines végétales.

L'opération fournit en même temps du chloroforme, anesthésique de moins en moins utilisé, mais qui mène à un dérivé fluoré, le téflon, matière plastique très résistante à la chaleur et à la corrosion. Dans des conditions un peu différentes la chloruration du méthane donne un solvant, le tétrachlorure de carbone, avec lequel on fabrique le fréon, important agent de réfrigération.

Production du noir de carbone

En dehors de son emploi comme combustible, l'une des plus importantes utilisations du méthane a été pendant longtemps et demeure, sa transformation en noir de carbone (carbon-black) qui trouve de nombreuses applications dans les encres d'imprimerie, les encres lithographiques, les papiers-carbone, rubans de machines à écrire, peintures et vers noirs, et surtout, dans l'industrie du caoutchouc où il intervient comme charge renforçatrice améliorant considérablement les propriétés mécaniques du caoutchouc.

La fabrication du noir de carbone atteint une capacité de 1.400.000 T/an aux Etats-Unis, dont plus de la moitié est destinée aux emplois avec le caoutchouc. Elle était en France de 120.000 T en 1967.

Procédé

Les noirs de carbone sont obtenus par combustion incomplète de méthane ou du gaz naturel. Cette opération peut être utilisée par le "procédé au canal" (channel placen) dans des chambres à combustion en tôle, à l'aide de brûleurs dépourvus d'arrivées d'air et donnant une flamme fuligineuse s'écrasant sur un canal en tôle animé d'un lent mouvement de va-et-vient en face de râcloirs détachant le noir de carbone formé.

Chaque chambre contient environ 3000 brûleurs consommant chacun de l'ordre de 15 m³ de gaz/jour.

Un autre procédé "procédé au canal") réalise la combustion incomplète continue dans des fours spéciaux portés à 1200° C- 1600° C, les gaz de combustion et la vapeur d'eau entraînent le noir de carbone, ils sont refroidis par injection d'eau pulvérisée, puis le noir de carbone est précipité électrostatiquement et dans des cyclones disposés en série. Un troisième procédé, discontinu, réalise le craquage thermique en carbone et hydrogène, dans un four en briques réfractaires préalablement porté à 1300° C - 1500° C par la combustion du gaz naturel et d'air. Le craquage se produit en arrêtant l'admission d'air. Lorsque la température convenable est atteinte, le rendement est de 90 %. Lorsque la température s'est trop abaissée, la combustion est reprise, et ainsi de suite de 5 en 5 minutes par exemple. Le noir de carbone est entraîné par les gaz et séparé par filtration dans des sacs après refroidissement par injection d'eau.

Les noirs de carbone obtenus, par ces procédés sont agglomérés par agitation à sec dans des tonneaux d'acier. pour expulser l'air ou par voie humide en ajoutant 60 % d'eau de manière à obtenir une pâte qui est granulée, puis séchée et tamisée.

INDUSTRIE DE L'ETHANE

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures mais dans lequel domine les hydrocarbures saturés gazeux, en particulier le méthane.

Les industries chimiques dérivées du gaz naturel sont surtout celles du méthane et de l'éthane. Elles se distinguent ainsi en partie de celles qui mettent en oeuvre les produits du raffinage pétrolier. Mais elles ont aussi entre elles une frange commune déjà très étoffée et qui s'élargit rapidement.

L'éthane et le propane qui se trouvent en abondance dans le gaz naturel peut donner jusqu'à 45 % d'éthylène.

A partir du gaz naturel alimentant l'usine de liquéfaction de Skikda il est prévu d'extraire de l'éthane en vue d'alimenter un complexe de matières plastiques à Skikda.

Ce complexe devra produire :

120.000 T/an d'éthylène qui serviront à synthétiser
25.000 T/an de poly éthylène et 25.000 T/an de poly chlorme de

I - L'ETHYLENE ET SES DERIVES

Avec une production mondiale de 6 millions de tonnes en 1964 l'éthylène est la principale matière première de la pétrochimie. Sa capacité de production augmente dans le monde à un rythme accéléré :

1	million de tonne	1950
3	"	" 1960
6,7	"	" 1964
15	"	" 1968

La rapidité de ce développement s'explique par sa substitution à l'acétylène dans la préparation de produits eux-mêmes en plein progrès (chlorme de visyle, acétaldéhyde,...) en plus des fabrications dont il le point de départ traditionnel.

- Sources d'éthylène -

C'est donc à partir d'éthane et de propane que fonctionnent les puissantes unités d'éthylènes de la DOW à Bay City (Michigan). La DU Pont à Orange (Texas). La Goodrich à Calvert City (Kentucky).

- Par ailleurs l'éthylène est ainsi obtenu mais en quantités modestes par des procédés visant principalement la production d'acétylène.

- Procédé de transformation catalytique du propylène en éthylène (Phillips Petroleum).

LE POLYETHYLENE

La première fabrication dérivant de l'éthylène est celle du poly éthylène. Elle absorbe 40 % de la production mondiale d'éthylène :

- 1954 : 120.000 T/an
- 1964 : 2.345.000 T/an
- 1968 : 3.500.000 T/an

Le succès du polyéthylène vient à la fois des :

- grandes qualités qui lui valent d'être de plus en plus employé à la fabrication de films, fils, flacons, emballages, tuyaux, isolants électriques etc... et de la :

- relative simplicité de sa préparation qui s'effectue selon deux types de procédés : polymérisation sous haute pression (80 % de la production mondiale : procédé I CL) ou à basse pression (procédés Ziegler, Phillips) chacun de ces procédés donnant des produits aux propriétés et aux usages différents. Bien entendu la totalité des usines qui fabriquent le polyéthylène partent d'éthylène pétrochimique.

Le styrène de ses dérivés

Le styrène est le 2ème produit obtenu à partir de l'éthylène dont il consomme 22 % de la production mondiale.

Sa fabrication s'effectue en deux étapes :

- la fixation de l'éthylène sur le benzène donne l'éthyl benzène, dont la des hydrogénation fournit le styrène. Il conduit à trois groupes de produits :
- sa polymérisation donne le polystyrène, matière plastique isolante, très employée dans le bâtiment et l'emballage notamment dont la demande progresse vigoureusement quoique moins vite que celle du poly éthylène.
- sa copolymérisation avec le butadiène donne le caoutchouc SBR de beaucoup le plus utilisé dans le monde.
- Les résines ABS (copolymères de l'acrylonitrile, du butacheire et du styrène) sont des matières plastiques en plein essor.

Sthréne : production dans le monde :

2.350.000 T/an en I966 GT

dominée par 2 puissances l'une américaine (DOW chemical)
l'autre allemande (Badische Anihri).

Les nouvelles unités en construction seront appel à des matières premières usines du pétrole ou du gaz naturel.

L'Oxyde d'éthylène et ses dérivés

Longtemps principale consommatrice d'éthylène la fabrication de l'oxyde d'éthylène ne vient plus aujourd'hui qu'au 3ème rang **bien** qu'elle continue de se développer.

Procédé : oxydation directe : brevet de la société Américaine Scientific Design Co. Aujourd'hui 50 installations fonctionnent dans le monde avec une capacité de production de 1.430.000 T/an.

Dérivés :

- Ethylène glycol : antigel
- Par polycondensation de l'oxyde d'éthylène avec l'acide téréphtalique on obtient les fibres polyesters (Tergal) mises au point entre 1950 et 1954 par ICI (Angleterre).

L'oxyde d'éthylène est encore à la base d'un grand nombre d'autres dérivées dont :

- les éthers du glycol obtenus par action des alcools sur l'oxyde d'éthylène et utilisés comme solvants, plastifiants, liquides de freins.

- Les polyéthers, matière première des polyméthanés qui sous forme de mousses rigides ou souples, connaissent depuis quelques années un grand développement.

La chlorhydrine préparée par action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde d'éthylène et qui constitue un intermédiaire de synthèses organiques.

- Les éthavolamines obtenues par action de l'ammoniac sur l'oxyde d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène conduit encore à l'importante classe des détergents non ironiques que leur qualité fait souvent employer à la place du savon.

Produits pétrochimiques de bases

1. Ammoniac

En 20 ans la production mondiale en ammoniac est passée de 3 à 30 millions de tonnes par an chiffre qui est bien au deça des besoins des peuples de la terre.

Sur la base d'un plafond idéal de 25 kgs d'ammoniac par habitant du globe, les besoins seront en 1980 de l'ordre de 100 millions de tonnes par an.

Le problème est entre autres d'ordre technique par la mise au point de procédés permettant la production de fertilisants azotés et surtout de l'ammoniac qui en est la matière première aux moindres coûts.

De nombreux procédés ont été et sont mis en oeuvre et l'on verra au long de cette étude leurs avantages et leurs inconvénients, en ne perdant jamais de vue que le critère principal reste le prix de revient.

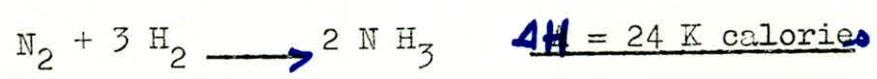
Le point de vue de l'agriculteur

L'ammoniac est un gaz facilement liquéfiable sous pression. Il est très riche en azote (82 %). On le conserve à l'état liquide dans des bouteilles tinbrées à 30 kg/cm2 de 250, 75 ou 50 kg.

La bouteille est fixée au tracteur, un détendeur permet d'abaisser la pression et d'introduire le gaz dans le sol par des dents injectrices. Il est immédiatement fixé par le sol de sorte que les pertes sont minimum.

Le point de vue du chimiste

Le gaz est obtenu par synthèse directe entre 300 et 1000 a suivant la réaction exo thermique :



3 procédés généraux sont traditionnellement évoqués : Ce sont les procédés Haber, Casale et Pascal qui opèrent tout trois à 550° C et aux pressions respectives de 400 , 600 et 100 atmosphères

L'azote est fourni par l'air et l'hydrogène par le craquage du gaz naturel (gaz de synthèse)

Les procédés reposent sur deux principes différents :

- réformage à la vapeur
- l'oxydation partielle (Texaco)

Les procédés de réformage à la vapeur

Plusieurs procédés existent. A quelques variantes et différences d'installations pris, ils peuvent se décomposer en huit stades successifs.:

1°- Le gaz désulfurisé et la vapeur sont introduit sous 28 kg et 800° C dans un réformeur primaire à catalyse au nickel qui produit de l'hydrogène, les monos et les dioxydes de carbone et du méthane.

2°- Ce mélange est alors mis en présence de l'air préchauffé dans un réformeur secondaire (28 kg, 800° C) qui donne un mélange CO_1 , CO_2 , H_2 et N_2 ne contenant plus qu'une très faible proportion en méthane et la quantité d'azote nécessaire à la synthèse.

3°- Le mélange gazeux traverse deux convertisseurs en série où le mono-oxyde de carbone se transforme en dioxyde avec formation d'hydrogène.

Les températures dans les deux convertisseurs sont respectivement de 350 et 230° C.

4°- Le gaz est refroidi puis passe dans un laveur à monoéthanolamine (M E A) ou autre solvant adéquat où le dioxyde de carbone est absorbé et chassé.

5°- Ce mélange est ensuite introduit dans un méthaniseur où les mono et dioxydes de carbone restants sont hydrogénés en méthane et eau.

6°- Après refroidissement et compression le gaz auquel on a joint l'ammoniac recyclé traverse un filtre à huile (sauf dans le procédé Bram) sous 350 atm.

7°- Le gaz est réfrigéré et après passage dans le séparateur secondaire à haute pression où l'ammoniac recyclé recondensé est renvoyé au séparateur primaire, pénètre dans le réacteur de synthèse où se forme l'ammoniac.

8°- Après passage dans un séparateur primaire à basse pression on récupère l'ammoniac, produit anhydre, tandis que les fractions non condensées sont soit recyclées soit utilisées pour le chauffage des réformeurs.

L'originalité du procédé CF Brann. Dans ce procédé on introduit dans le réformeur secondaire une quantité d'air en excès (30 à 50 %) permettant ainsi l'installation de compresseurs entraînés par une turbine à vapeur.

A la sortie du méthanateur le gaz traverse un tamis moléculaire qui élimine l'eau et autres composés gelant aux températures puis un purificateur eupogénique où le gaz est rectifié à - 176° C tandis que l'azote et le méthane sont chassés.

Les procédés à oxydations partielle

SPENCER - CHEMICAL-Co BASF.

Ils peuvent être schématisés en 3 stades :

- 1.- l'oxygène industriel pur est préparé dans une unité d'air liquide intégrée à l'unité d'ammoniac.
- 2.- Le gaz naturel d'alimentation est partiellement brûlé dans l'oxygène sous pression et sans catalyseur.
- 3.- Après départ du monoxyde de carbone, l'hydrogène se combine à l'azote venant de l'unité d'air liquide pour former l'ammoniac.

Ce procédé a de nombreux avantages sur le réformage méthane vapeur classique. Il peut opérer à des pressions plus basses du fait de la grande pureté du gaz de synthèse et nécessite une alimentation en gaz naturel 15 % moindre.

Dans leur principe les catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac n'ont pas beaucoup changé depuis ceux utilisés en 1942 par Haber-Bosch.

L'ammoniac est synthétisé en faisant réagir des mélanges d'hydrogène et d'azote sur un catalyseur au fer contenant des promoteurs. Puisqu'une fraction seulement des gaz de synthèse est convertie par passage dans le réacteur, le gaz non convertie sont recyclés.

Industriellement, le procédé est réalisé sous haute pression, entre 100 et 1000 atmosphères sinon de taux de conversion serait trop faible.

Au cours des 15 dernières années les nouvelles unités travaillent à des pressions de 150 à 300 atm.

Lorsqu'on analyse l'influence de la pression, de manière à déterminer la pression opératoire optimale on trouve dans la plupart des cas que cette dernière est effectivement adoptée très souvent elle est voisine de taux de 300 atm. cette pression est optimale. Si P le taux de cette conversion et par conséquent entraîné une réduction de l'énergie nécessaire pour recycler les gaz non convertis et pour condenser l'ammoniac ce qui, le plus souvent doit être fait par un refroidissement externe. Mais simultanément, elle entraîne une augmentation de l'énergie dépensée pour les compresseurs principaux. En réalité le bilan économique global ne varie pas énormément dans l'intervalle de 200 - 300 atm.

La tendance actuelle vers une pression de synthèse plus basse n'est pas liée au désir d'améliorer le prix de revient de l'opération. Mais au fait que l'on tend à utiliser des compresseurs centrifuges pour comprimer les gaz de synthèse de la pression à laquelle il sont normalement produits environ 20 à 30 atmosphères à la pression de synthèse. Pour des dimensions d'unités de l'ordre de 600 - 1000 T/j ces compresseurs centrifuges ne peuvent pas facilement donner plus de 130 à 200 atmosphères.

Cette tendance vers l'emploi de compresseurs centrifuges est dictée par le coefficient d'utilisation plus élevée

de ces appareils et par leur simplicité de fonctionnement. Les compresseurs centrifuges peuvent être entraînés avantageusement par des turbines à vapeur ou au gaz ce qui permet d'améliorer encore le bilan énergétique global de l'installation de production d'ammoniac.

De plus les compresseurs centrifuges ont l'avantage de fonctionner sans huile lubrifiante ce qui est important eu égard au catalyseur qui risque dans le cas contraire d'être empoisonné par le soufre contenu dans l'huile. Evidemment cet avantage n'est acquis que si les compresseurs utilisés pour le recyclage des gaz non convertis dans le circuit de synthèse sont également en type non lubrifié par exemple du type centrifuge.

Production des Engrais Azotés

L'extension de l'industrie des engrais et le commerce des engrais a pris son essor dès que l'on a disposé de sauge d'azote tant ammoniacale que nitrique en quantité industrielle.

Il ne faut pas oublier les raisons économiques et sociales qui ont prévalu dans cet accroissement, en particulier des besoins alimentaires d'un monde en perpétuel accroissement.

Pour faire face aux besoins alimentaires sans cesse croissants, l'augmentation des engrais, en particulier des engrais azotés est une impérieuse nécessité, car en effet la famine menacera près de la moitié de la population du globe.

En l'an 2000 l'humanité comprendra 6 milliards.

Les besoins correspondant en engrais et en azote devront plus que doubler.

Nous allons décrire brièvement la fabrication :

- du nitrate d'ammonium
- de l'Unée
- de l'acide nitrique.

Nitrate d'ammonium -

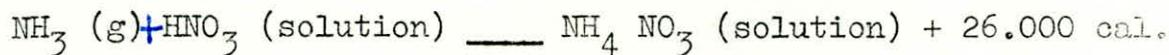
Jusqu'à la fin de la 2ème guerre mondiale il était peu employé comme engrais à cause de son affinité pour l'eau. En effet au lieu de rester en granulés, il se transforme en gros blocs.

Ce problème a été résolu en réalisant des cristaux de grosseur uniforme et en les enrobant d'argile ou de Kieselguhr

Les granulés de nitrate d'ammonium sont utilisés couramment comme engrais.

Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication du nitrate d'ammonium reposent sur la neutralisation de l'acide nitrique par l'ammoniac. Nous avons :



Les procédés les plus importants sont :

Procédés Prilling

L'acide nitrique réagit avec l'ammoniac gazeux dans un récipient en acier inoxydable avec agitateur. Par évaporation sous vide la concentration est augmentée jusqu'à environ 95% (les calories sont fournies par la chaleur de réaction qui est thermique).

La solution est pompée jusqu'au sommet d'une tour puis tombe dans un pulvérisateur. De l'air est soufflé à contre courant et le nitrate se solidifie en petits granulés : les granulés sont filtrés, séchés puis mélangés à de l'argile ou de carbonate.

Cristallisation sous vide

Une solution contenant environ 60 % de nitrate est préparée dans un réacteur. Cette solution est concentrée dans un

évaporateur et envoyée dans un cristalliseur sous vide donnant des cristaux de dimensions fixées avec précision. Ces cristaux sont séparés par centrifugation, séchés et mélangés à de l'argile, du Kieselguhr ou du carbonate.

Procédé stengel

Dans un réacteur à garnissage, de l'ammoniac gazeux est mélangé à une solution d'acide nitrique 60 %. L'eau est éliminée dans un séparateur grâce à la chaleur de réaction.

Le nitrate d'ammonium est obtenu à l'état fondu.

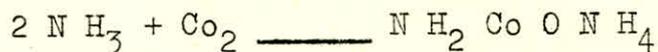
Il est solidifié par refroidissement puis broyé ; les granulés sont conditionnés avec de l'argile.

Urée

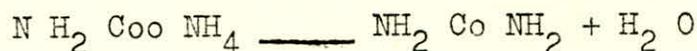
Parmi les engrais solides, c'est l'Urée qui a la plus forte teneur en azote (46 %). Les améliorations apportées aux procédés, les coûts plus bas des matières premières et la construction d'unité de capacité supérieure ont abaissé le prix de l'urée de 142 \$ US/T en 1952 à 81,25 \$ 45/T en 1962. La plus grande partie de l'urée sert comme engrais, il est aussi employé comme aliment pour le bétail.

Procédés de fabrication

La préparation de l'urée est menée en deux temps :
Premier temps : l'ammoniac et CO_2 réagissent sous pression pour donner le carbonate d'ammonium :



Second temps : le carbonate est décomposé en urée et eau :



Cette déshydration n'est pas une réaction totale. Une partie du carbonate n'est pas convertie. Il est séparé du mélange en le décomposant en CO_2 et ammoniac.

Il y a plusieurs façon d'utiliser le mélange (NH_3 , CO_2) obtenu par décomposition du carbonate : ou bien on envoie tout l'ammoniac dans unité d'engrais voisine ou bien on recycle le mélange en totalité ou en partie. La solution d'urée est ensuite concentrée sous vide puis envoyée à une tour de granulation.

Tous les procédés industriels ne diffèrent que par les conditions opératoires, la proportion ammoniac - CO_2 dans la charge et la manière de manier le mélange NH_3 CO_2 .

Les principaux procédés de fabrication d'urée sont ceux de chemico- du Pont de Nemours, Montecatone, Troyc Rayon.

Nous allons étudier le procédé chemico

Chemico utilise le procédé de préparation du carbonate par synthèse à 185°C sous 230 atm. puis décomposition du carbonate en deux stades : 21 atm. puis 2 atm et recyclage de la solution de carbonate et des gaz n'ayant pas réagi.

On obtient finalement une solution aqueuse d'urée à 75 % pouvant être utilisée directement soit traitée pour en extraire l'urée sous forme granulée ou cristallisée.

Pour obtenir 1 tonne d'urée granulée chemico utilise 500 kg NH_3 - 750 kg CO_2 - 1650 tonnes de vapeur.

FABRICATION DE L'UREE CO (NH₂)₂

Principe

On utilise les deux réactions :

1. $2 \text{ N H}_3 + \text{Co}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 \text{Coo NH}_4 + 38 \text{ k cal}$
2. $\text{NH}_2 \text{C ONH}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{Co NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 8 \text{ k cal}$

Conditions

Température 150° C à 220° C
Pression environ 100 à 250 atm
Catalyseur en général non utilisé
rendement d'un cycle 40 à 55 %

Epuration des matières
premières (Co₂)

Il faut éliminer les composés de : soufre, O₂,

Problème fondamental

Le rendement d'un cycle étant trop faible il faut recycler le carbamate (ou NH₃ + CO) non transformé (sauf cas rare si le carbamate peut être utilisé ailleurs)

Procédés

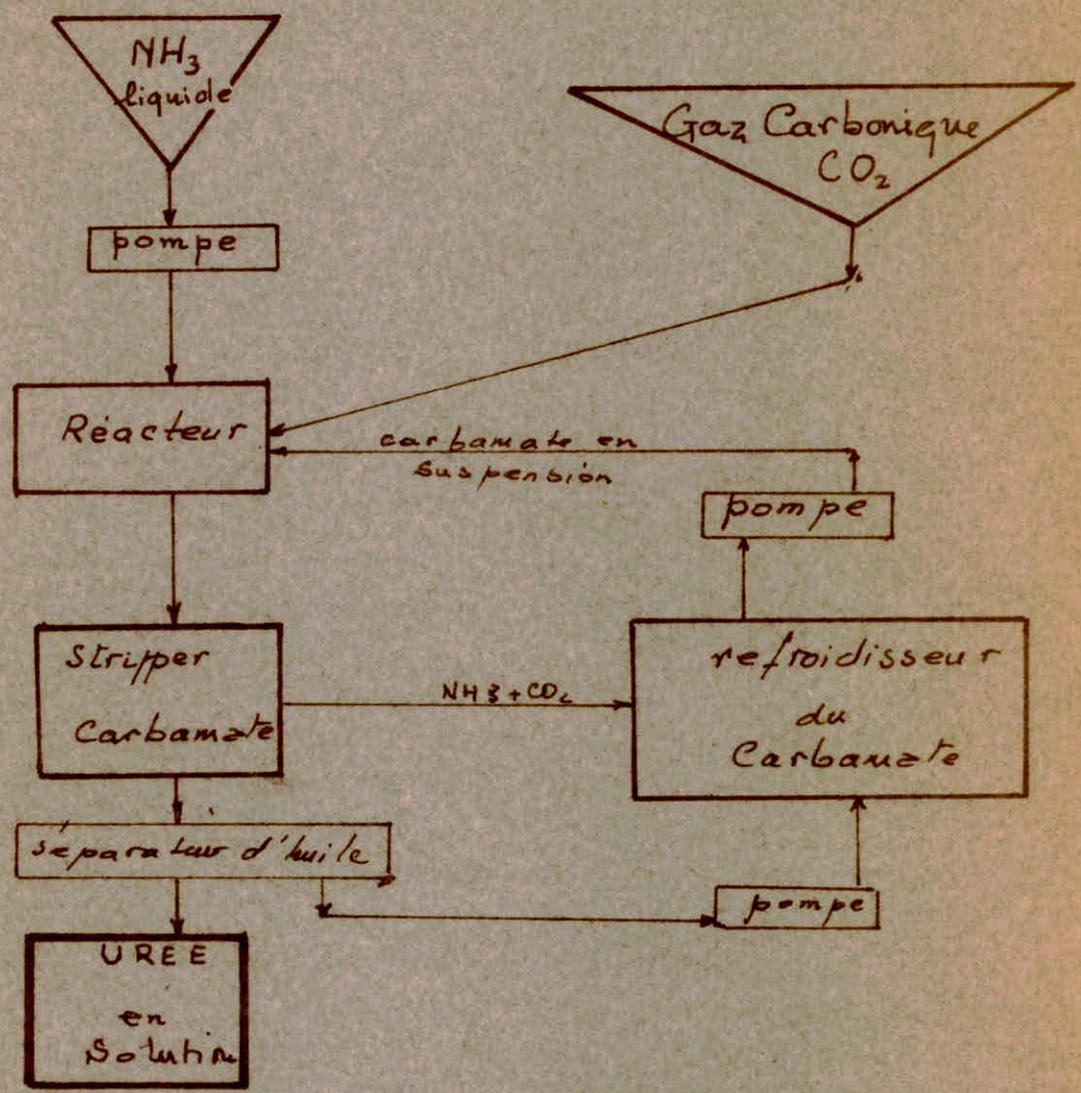
Ces procédés se distinguent par la façon dont NH₃ + CO₂ (ou le carbamate) non transformé sont recyclés. Il faut éviter le dépôt du carbamate solide.

On distingue 3 types :

- . dissolution du carbamate dans l'eau
- . suspension du carbamate dans l'huile
- . séparation de NH₃ + CO₂ à l'aide de solvants sélectifs

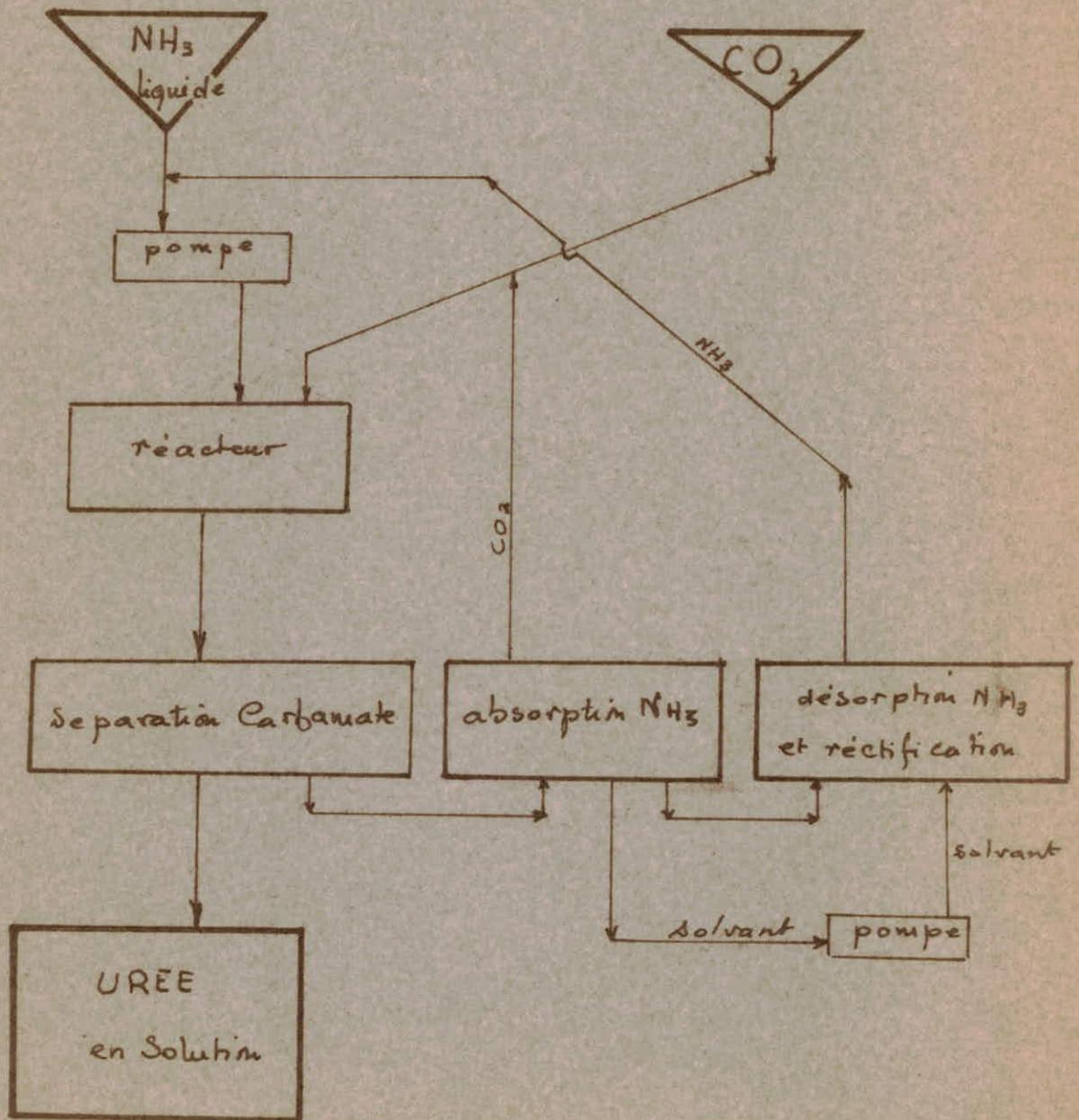
FABRICATION DE L'UREE

1° Procédé à suspension dans l'huile.



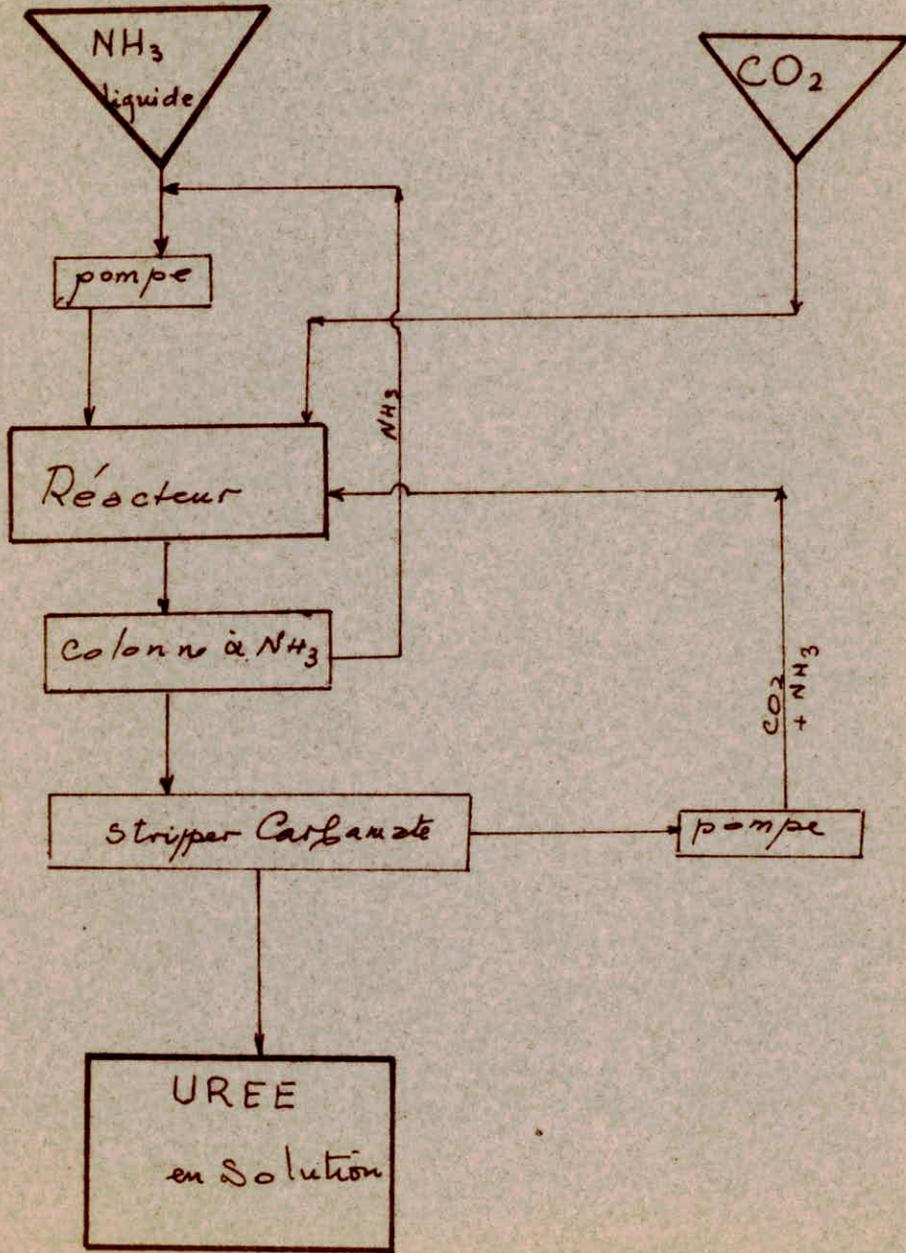
FABRICATION DE L'UREE

2° Procédé à séparation par Solvant.



FABRICATION DE L'UREE DE L'UREE

3° Procédé à solution aqueuse



Solution aqueuse

L'eau diminue le taux de conversion. Pour cette raison on augmente les températures 200 à 210° C et les pressions (environ 400 atm)
De plus NH_3 est en excès et est recyclé séparément.
Procédés au BNT - Montecatone

Suspension dans l'huile

Dans le refroidissement $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ forment du carbamate solide suspensé dans une huile minérale :
Procédés : de batofasche - Péchiney.

Séparation par solvant

Des solutions sélectives séparent NH_3 et CO_2 qui sont ensuite recyclés
Procédés : Chemico -(solvant MEA) Inventa solvant : solution de nitrate d'urée)

Conditionnement

La solution d'urée obtenue est filtrée, concentrée dans des évaporateurs puis pulvérisée pour obtenir des perles ou cristallisée.

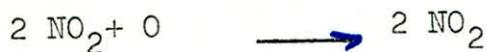
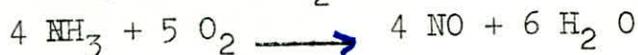
Acide nitrique

Actuellement la plus grande partie de l'acide nitrique produit est consommé par la production d'engrais agricole, cet acide est employé sous forme diluée (50 - 60 %).

Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication industrielles reposent sur les étapes suivantes :

- oxydation directe par l'air de l'ammoniac
- absorption de NO₂ par l'eau



Les procédés différent d'après les pressions d'oxydation et d'absorption.

Détenteurs de brevets	Pression d'oxydation	Pression d'absorption
Chemico	haute	haute
Gde Paroisse	moyenne	haute
Montecatini	moyenne	moyenne
Kuhlmann	basse	moyenne

Méthanol

Depuis 1923 grâce aux recherches de Fischer (Allemagne) la synthèse du méthanol a pris un essor énorme.

Actuellement presque toutes les installations de synthèse, sur toute la terre opèrent d'après le procédé original de la BASF en utilisant le catalyseur formé d'oxyde de zinc et de l'oxyde de chrome.

Tout récemment (1966-1969) ICI (Angleterre) vient de découvrir un autre catalyseur à base de cuivre qui permet de réduire la pression de 300 atm à 50 atm.

Ce procédé sera certainement choisi pour les nouvelles installations de méthanol dans le monde, vers les avantages qu'il présente.

Production

10 ³ Tonne/an	1940	1950	1955	1965
R.F.A	144	52	162	600
U.S.A	136	410	594	1.100
ANGLETERRE	70	130	180	160
FRANCE	8	18	40	123
ITALIE	7	14	50	80

Quelques applications du méthanol

- L'aldéhyde formique : l'application la plus importante du méthanol est la fabrication de l'aldéhyde formique. Ainsi au USA, en Europe, en France respectivement 44 %, 50 % et 53 % de la production du méthanol sert à fabriquer le formol.
- Le reste de la production se partage en agent de méthylation pour les acétates, acrylates, métacrylate, en agent de dénaturation et en solvant.
- Il est aussi utilisé à l'état pur, dans les canalisations de gaz naturel, sous forme vapeur, pour éviter la formation des hydrates dans les canalisations.
- Dans de nombreux brevets on a transformé le méthanol en acide acétique à l'aide du CO.

Synthèse du méthanol

On a eu dans la synthèse de l'ammoniac l'une des plus grandes oeuvres de la chimie et de la physique appliquées. C'est à bon droit que l'on peut placer à même hauteur les synthèses qui reposent sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Nous distinguons deux procédés :

- Procédé à Haute pression : La Badische Anilinund a le mérite d'avoir reconnu a temps l'importance de cette application de l'hydrogénation, c'est elle qui détient le brevet du procédé à haute pression.

- Procédé à basse pression : tout récent (1969) :

ICI (Impérial Chemical Industries)

Le choix parmi la multitude des réactions pouvant résulter de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, de celles dont la réalisation serait intéressante soit techniquement, soit au point de vue économique, exige un certain nombre de mesures dont nous citerons comme les plus importantes le choix des catalyseurs, la composition du gaz de départ, les conditions de température et de pression, la durée de séjour.

Méthanol haute pression

L'exécution de la synthèse industrielle

Obtention et épuration du gaz de synthèse

Le gaz de départ nécessaire à la synthèse du méthanol a théoriquement la composition suivante :

1 partie de CO pour 2 parties d'H₂ ou

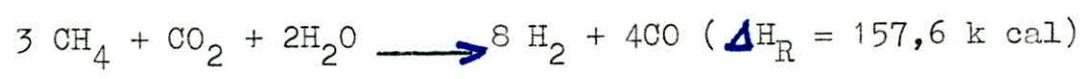
1 partie de CO₂ pour 3 parties d'H₂

La production de gaz de synthèse au départ de gaz naturel se fait d'après deux procédés :

- conversion à la vapeur le cas échéant après addition de CO₂
- oxydation partielle à l'aide d'oxygène qui peut être dilué par de la vapeur ou de l'anhydride carbonique.

- Conversion à la vapeur

Elle repose sur la réaction suivante:



En faisant agir des mélanges appropriés de vapeur et de CO₂ sur le méthane ou d'autres hydrocarbures, on peut donc obtenir en **une** seule opération un gaz de synthèse avec le rapport (CO - H₂).

Le procédé qui opère vers 800° C environ est très simple quand les hydrocarbures utilisés sont libres de soufre, comme celà est le cas pour certains gaz naturels.

Oxydation partielle de gaz naturel

Composition	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ ⁺
Gaz naturel	0	0,91	0	1,43	0,14	81,91	15,61
Gaz de synthèse	38,02	2,19	59,57	0,15	0	0,10	0

Quand on utilise du gaz de synthèse contenant une proportion relativement importante de gaz inertes (par exemple 50 % d'azote), il faut opérer à des pressions bien supérieures aux pressions habituelles de synthèse pour que les pressions partielles du CO et de H₂ soient suffisantes. Une forte teneur en gaz

inerte a une influence favorable sur la quantité du méthanol.

Un excès d'H₂ se traduit par une action favorable non seulement sur la qualité mais aussi sur le rendement. Au contraire, un excès de CO non seulement donne de mauvais produits, mais occasionne une perte de rendement qui est supérieure à celle que prévoit la loi d'action de masses.

Régulation et épuration du gaz de synthèse

Quand dans les gaz de synthèse bruts, le rapport CO : H₂ n'a pas la valeur demandée de 1/2 mais qu'il y a excédent de CO, les gaz bruts doivent subir un processus au cours duquel une partie du CO est éliminée ou transformée. Il faut en outre que cette opération soit précédée de l'élimination du soufre. La conversion du CO en excès de la valeur demandée se fait d'après l'équation d'équilibre du gaz à l'eau :



à une température entre 375 et 500° C.

Les quantités de vapeur et les temps de réaction doivent être réglés de façon qu'il n'y ait que conversion partielle du CO ; on règle en pratique un peu plus en faveur de H₂, soit à environ 1/2,2.

La conversion sous pression jusqu'à une pression de 10-25 atm, est une forme nouvelle de la conversion, qui présente l'avantage d'un appareillage plus petit, d'une meilleure utilisation de la chaleur et d'une économie de frais de compression

La conversion sous pression entraîne, à la différence de la conversion sous pression, des difficultés sérieuses de conversion qu'on pallie par l'emploi d'acier VA résistants.

Empoisonnement du catalyseur de méthanol

La résistance du catalyseur à l'empoisonnement est un point particulièrement important dans tous les procédés catalytique.

Il faut distinguer entre les poisons qui diminuent l'activité du catalyseur et ceux qui dirigent la réaction dans une direction autre que celle prévue, sous influencer le catalyseur lui même.

Dans le procédé qui est étudié ici, seules les combinaisons organiques du soufre font partie des poisons de la première catégorie. S'il est toujours possible d'éliminer les dernières traces d'H₂S il est par contra difficile d'éliminer les dernières traces de soufre en liaison organique.

De petites quantités de gaz sulfuré peuvent également pénétrer jusqu'au catalyseur par l'huile de graissage venant des compresseurs et des pompes de circulation.

Les catalyseurs à base de ZnO - C₂ O₃ sont pratiquement insensibles au soufre en traces. H₂ S réagit sur ZnO du catalyseur.



La réaction est reversible vers 300 - 400° C. La vapeur d'eau qui se trouve dans le gaz provoque une décomposition partielle du ZnS formé. La pureté du méthanol peut également être diminuée par les combinaisons réactives du soufre agissant d'après les équations suivantes :



Sur le cuivre l'action de l'hydrogène est plus gênante que sur ZnO, le cuivre étant partie du catalyseur ou du de construction du Four :



relation qui dans les conditions de la synthèse a bien pratiquement complètement de gauche à droite. Les catalyseurs contenant du cuivre ne peuvent donc être utilisés qu'avec le gaz parfaitement purifiés.

EXECUTION DU PROCEDE ET RENDEMENT

Lors de la transformation du gaz de synthèse sur le contrat, notamment avec des temps de séjour relativement longs, il se produit des réactions secondaires. Ce risque ainsi que le fort dégagement de chaleur au cours de l'opération ne permettent pas, en exploitation industrielles, d'obtenir un taux élevé de transformation en un seul passage. En effet la diminution de la vitesse d'écoulement se traduit par l'augmentation de la formation de l'éther diméthylque. En cas de staquation il y a encontre le risque de la formation de méthane et par conséquent, d'une surchauffe locale ou même d'emballement de toute la charge du four. Il faut donc se contenter d'une transformation partielle qui est en général de 10 - 18 % par rapport au CO et utiliser un procédé de recyclage comme pour l'ammoniac. L'excédent de gaz assure ainsi complètement, ou a peu près, l'évacuation de la chaleur. La quantité du gaz consommée par la réaction est remplacée par l'addition continu de gaz frais. Tout mélange gazeux industriel contient des composants qui ne prennent pas part à la réaction ; qui s'enrichiraient si l'on ne détendait pas une partie des gaz de recyclage. Il est évident qu'une partie des gaz réactionnels est perdue pour le processus.

L'EPURATION DU METHANOL BRUT

1- Les préparatifs de la distillation

Le méthanol brut extrait sous hautes pression du circuit gazeux par refroidissement retient en solution, en raison de son pouvoir solvant considérable pour les gaz, une quantité de gaz dissous assez importante dont la composition dépend des tensions partielles des partenaires du circuit gazeux.

Sous 225 atm 1 m³ de méthanol dissout de 35 à 40 m³ de gaz qui sont libérés par la détente du méthanol brut.

Les installations de synthèse qui ne disposent que d'un gaz de synthèse très pauvre en gaz inerte, peuvent utiliser le gaz libéré par la détente pour élever le niveau de gaz inerte à la hauteur désirée. On utilise l'indice de brome pour l'examen de la qualité du méthanol brut de synthèse qu'il faut déterminer avant la distillation.

Mode opératoire

Solution de brome : 4,2 m de brome sont dissous, avec une bonne agitation dans 100 m d'acide acétique à 50 %. Solution de référence 0,05 g de dichromate de potassium dans un litre d'eau. On ajoute à 100 m de méthanol brut goutte à goutte la solution de brome jusqu'à ce que la teinte de la solution de référence soit atteinte. L'indice de brome est égal au nombre utilisé de m de solution de brome.

Les impuretés les plus importantes qu'il faut enlever du méthanol brut par la distillation sont l'éther diméthylique ainsi que des traces d'acides de cétones, d'amines, d'éthers supérieurs et d'HC non saturés. Le méthane brut contient en outre 3,5 % d'eau et un peu de fer-carbonyle.

Avant d'envoyer le méthane brut, mais dégagé à la distillation, on y ajoute un peu d'alcalin aqueuse pour protéger l'appareillage contre l'attaque par les traces d'acide.

LE METHANOL PUR

2- Le Méthanol Pur

- Distillation du Méthanol brut

Après l'élimination de l'éther diméthylque, le méthane brut est dilué avec 30 à 40 % d'eau pure (ou de condensation) et distillé dans une bonne colonne de 60 à 70 plateaux avec un fort reflux de 6C1 en haut de la colonne on retire des têtes peu importantes très souillées par des hydrocarbures. Après refroidissement l'alcool du pied de la colonne est traité à froid avec une solution à 1 % de $KMNO_4$ ou d'un autre oxydant jusqu'à décoloration complète. La quantité d'oxydant doit être déterminée empiriquement pour éviter l'oxydation du méthanol par l'excès. La plus grande partie de la boue de MNO_2 se dépose. La solution est filtrée sur un filtre presse.

La distillation proprement dite se fait ensuite dans une colonne à 75 plateaux de grande efficacité. L'introduction du méthanol épuré se fait entre le 15ème et le 20ème plateaux.

Le méthanol pur est extrait des plateaux (W-67 à 70) peu au-dessous des têtes. Ce méthanol pur est stocké dans les cuves en fer propres en atmosphère d'azote.

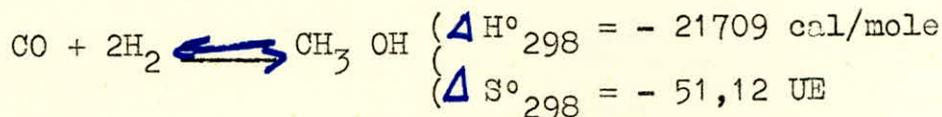
Il est essentiel dans le procédé de formaldéhyde que méthanol soit libre de toutes traces de fer.

Le rendement de la distillation est compris entre 89 et 93 %.

ETUDE DU PROCEDE A HAUTE PRESSION

ASPECT THERMODYNAMIQUE

I - Caractéristiques générales de la réaction



La réaction de synthèse du méthanol est caractérisé par une importante production de chaleur et une diminution du nombre de molécules. Elle appartient donc à la catégorie des réactions esothermiques équilibrées et la conversion à l'équilibre sera favorisée par une pression élevée et une température relativement faible. Pour des raisons qui tiennent à l'activité du catalyseur employé, on doit travailler à des températures voisines de 350 - 400° C. Il est alors nécessaire de compenser l'effet défavorable ainsi produit sur la précision de l'équilibre par un accroissement de la pression. Dans la suite de nos calculs nous avons considéré le domaine défini par :

Température : 320 - 400°C

Pression : 200 - 700 atm.

Données thermodynamiques

Entropie normale de la vapeur de méthanol

$$52,21 \text{ cal d eg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Chaleur de formation

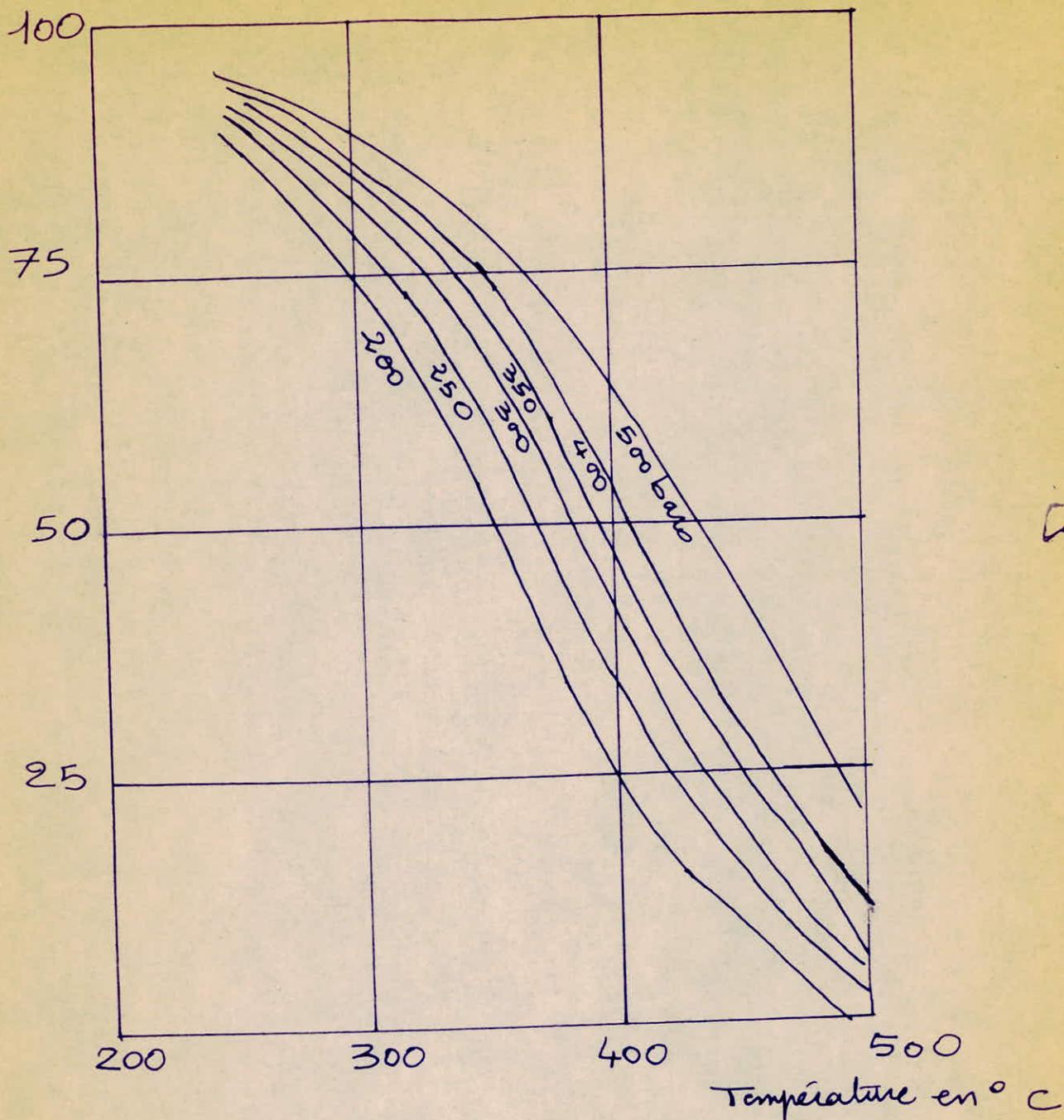
$$\text{à } 25^\circ \text{ C liq} = - 57,036 \text{ K cal/mole}$$

$$\text{à } 25^\circ \text{ C vap} = - 48,100 \text{ K cal/mole}$$

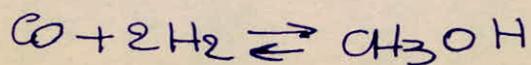
Constante d'équilibre

$$\log_{10} K_p = \frac{3921}{T} - 7,971 \log_{10} T + 0,002499 T - 2,95310^{-7} T^2 + 10,2$$

% conversion



Équilibre de la synthèse du méthanol



On peut utiliser la formule simplifiée

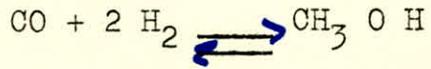
$$\boxed{\log_{10} K_p = \frac{12.204}{T} - 29,6644}$$

qui est parfaitement valable

dans le domaine de température qui a été fixé (320 - 400° C)

3- Conversion à l'équilibre

La conversion à l'équilibre est donnée par la loi classique d'action des masses dans laquelle les pressions doivent être remplacées par les fugarités.



$$K_f = \frac{f_{CH_3 OH}}{f_{CO} \cdot f_{H_2}^2}$$

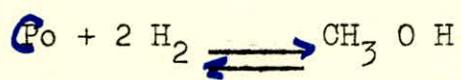
Si on pose $f_i = \gamma_i \cdot P_i$ où γ_i : coefficient de fugarité du composé i, il vient alors (en admettant l'idéalité des mélanges gazeux).

$$K_p = K_p - K_\gamma \quad \text{ou} \quad K_\gamma = \frac{\gamma_{CH_3 OH}}{\gamma_{CO} \gamma_{H_2}^2}$$

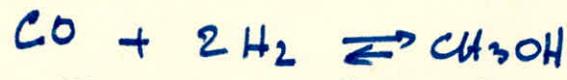
$$\text{et } K_p = \frac{P_{CH_3 OH}}{P_{CO} P_{H_2}^2}$$

Les valeurs de K_γ ont été déterminées à l'aide des courbes universelles de Newton (état correspondants).

Si on exprime les pression partielles en fonction de la composition à l'équilibre, définie par la conversion par rapport à l'oxyde de carbone introduit. (Z_e) et par le rapport des pressions partielles initiales de l'hydrogène à l'oxyde de carbone ($\frac{H_2}{CO} = \frac{b}{a}$) on obtient :



$$t = 0 \quad 1 \quad \frac{b}{a} \quad 0$$



à l'équilibre

$$1 - z_e \quad \frac{b}{a} - 2z_e \quad z_e$$

nombre de moles restant :

$$1 - z_e + \frac{b}{a} - 2z_e + z_e = 1 + \frac{b}{a} - 2z_e$$

$$P_{CO} = \frac{1 - z_e}{1 + \frac{b}{a} - 2z_e} \cdot P$$

$$P_{H_2} = \frac{\frac{b}{a} - 2z_e}{1 + \frac{b}{a} - 2z_e} \cdot P \quad P_{CH_3OH} = \frac{z_e}{1 + \frac{b}{a} - 2z_e} \cdot P$$

Il vient alors :

$$\frac{K_f}{K_r} P = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} P_{H_2}^2}$$

$$\frac{z_e P}{1 + \frac{b}{a} - 2z_e} \cdot \frac{1 + \frac{b}{a} - 2z_e}{(1 - z_e) P} = \frac{(1 + \frac{b}{a} - 2z_e)^2}{(\frac{b}{a} - 2z_e)^2 P^2}$$

soit :

$$K_p = \frac{z_e (1 + \frac{b}{a} - 2z_e)^2}{(1 - z_e) (\frac{b}{a} - 2z_e)^2} \cdot P^{-2}$$

Cette expression permet de calculer la conversion à l'équilibre lorsque l'on connaît le rapport H₂/CO = b/a la température et la pression.

On remarquera que comme on peut le prévoir, un accroissement du rapport H₂/CO permet d'accroître la conversion du CO jusqu'à une valeur limite définie par $\frac{K}{K+1}$ où $K = \frac{K_f}{K_r} P^2$.

On remarque que la conversion augmente rapidement avec le rapport H₂/CO mais qu'au delà d'un rapport H₂/CO égal à 10, la conversion à l'équilibre varie très peu. Il ne semble pas du point de vue thermodynamique d'avoir un excès d'hydrogène supérieur à cette valeur.

Comme on pouvait le prévoir facilement, la conversion à l'équilibre est fortement influencée par la pression et la température, dont les effets sont de sens opposés. Il est

ainsi facile (relativement) de compenser les effets néfastes de l'un en modifiant l'autre dans le sens convenable.

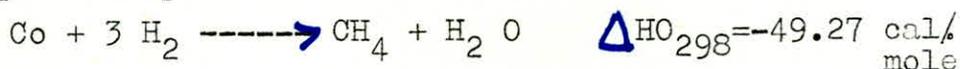
Ainsi un accroissement de température réduit la conversion à l'équilibre, phénomène qui peut être compensé, soit par élévation de la pression P (totale), soit par accroissement du rapport H₂/CO.

4- Equation de vitesse

La synthèse du méthanol se produit sur des catalyseurs à base d'oxyde de zinc et de chrome déposés sur des substances solides (alumine, carborundum).

La sélectivité de ces catalyseurs est élevée.

Cependant, suivant la température il peut apparaître diverses réactions parasites en particulier la réaction de méthanation que l'on peut écrire.



Cette réaction particulièrement estothermique est la source des difficultés qui apparaissent dans la conduite de la réaction (la réaction s'emballa, n'est plus contrôlée).

En effet un accroissement inattendu de la production de calories vient perturber les échanges thermiques dans le réacteur de telle sorte qu'il se produit une élévation de température amplifiant et développant la production du méthane, phénomène qui peut aller jusqu'à la fusion de certaines parties du **réacteur**, et en tous cas jusqu'à la d du catalyseur. La cinétique de cette réaction parasite n'est pas comme L'expérience indique seulement que si on ne dépasse pas la température de 400° C la quantité de méthane produit est faible et n'entraîne aucun des inconvénients précédents.

La réaction de synthèse du méthanol a été étudiée par J. NATTA et I. PASQUON qui ont proposé une équation de vitesse qui représente correctement leurs résultats et dont ils ont donné une interprétation théorique.

$$V = \frac{\gamma_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2 P_{\text{H}_2}^2 - \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_f}}{(A + B \gamma_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + C \gamma_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + D \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{CH}_3\text{OH}})^3}$$

où γ_i = l'activité du composant i

P_i = la pression partielle du composant i en atm.

K_f = la constante d'équilibre thermodynamique.

A, B, C, D, des constantes qui dépendent de la température et de la nature du catalyseur.

V : la vitesse de réaction exprimée en moles de méthanol formées par gramme de catalyseur et par heure.

L'équation précédent se transforme aisément en faisant intervenir; à la place des pressions partielles la conversion Z à l'instant t.

L'équation de vitesse s'écrit avec les précédents notations :

$$V \text{ (mole/h)} = \frac{\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2 P^3 (1-Z) \left(\frac{b}{a} - 2Z\right)^2 - \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{PZ}{K_p} \left(1 + \frac{b}{a} - 2Z\right)^2}{\left[A \left(1 + \frac{b}{a} - 2Z\right) + B \gamma_{\text{CO}} P (1-Z) + C \gamma_{\text{H}_2} P \left(\frac{b}{a} - 2Z\right) + D \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} PZ \right]^3}$$

Lorsque la pression et la température sont fixées l'expression précédente peut s'écrire :

$$V \text{ (mole/h)} = \frac{M (1 - Z) \left(\frac{b}{a} - Z\right)^2 - N Z \left(1 + \frac{b}{a} - 2Z\right)^2}{\left[QZ + R + \frac{b}{a} (A + C \gamma_{\text{H}_2} P) \right]^3}$$

où M, N, Q et R sont des constants

La vitesse initiale ($Z = 0$) s'écrit :

$$V_0 \text{ (mole/h)} = \frac{M (1 - 2) \left(\frac{b}{a} - 2\right)^2 - N 2 \left(1 + \frac{b}{a} - 2\right)^2}{\left[Q 2 + R + \frac{b}{a} (A + C \gamma_{\text{H}_2} P) \right]^3}$$

où en utilisant les mêmes constants que précédemment :

$$V_0 \text{ (mole/h)} = \frac{M (b/a)^3}{\left[B + \frac{b}{a} (A + C \gamma_{H_2P}) \right]^3}$$

LA FABRICATION A BASSE PRESSION DU METHANOL

Dans le procédé à Haute pression que pour obtenir du méthanol à T = 300° à 400° C il fallait avec la catalyseur à base de zinc-chrome conduire la réaction sous des pressions de 300 à 400 atm.

Le nouveau procédé consiste d'abord à la mise au point d'un catalyseur à base de cuivre pouvant fonctionner à T = 270° C sous P = 50 atm, ensuite à produire un gaz pratiquement débarrassé de soufre (le catalyseur à base de cuivre est très facilement empoisonnés par le soufre).

Un autre avantage est là possibilité d'utilisation de compresseurs centrifuges qui permettant d'installer des usines de méthanol de production modestes (100 t/j). Jusqu'ici, pour réaliser les pressions élevés on était limité dans le choix de la production. Il fallait une grosse production pour pouvoir produire du méthanol à un prix convenable (minimum 650 T/j).

Le mérite de cette découverte du nouveau procédé revient à Impérial Chemical Industries (ICI) qui réussit en 1966 à mettre au point le catalyseur à base de cuivre sous forme de pastilles.

Un autre avantage de ce procédé est que les risques de réaction de méthanation qui existent dans le procédé Basf n'existent plus dans le procédé ICI.

CONCLUSION -

Le méthanol pouvait jusqu'en 1966 n'être produit que par le procédé à Haute pression Basf. Le catalyseur à base de zinc - chrome n'était actif qu'à T₂ 300 à 400° C et pour avoir un taux de conversion de la réaction assez bon il fallait une pression de 300 à 400 atm.

On savait qu'un catalyseur à base de cuivre pouvait réduire la température mais il avait l'inconvénient d'être rapidement empoisonnés par le soufre.

Le nouveau procédé a réussi à :

- produire un gaz débarassé de soufre
- fabriquer un catalyseur à base de cuivre qui est actif à T = 270° C et P = 50 atm.
- utiliser des compresseurs centrifuges.

Les avantages sur le procédé à Haute pression sont :

- . possibilité de construire de petites unités
- . aucun risque de méthanation
- . l'usine nécessite moins d'entretien.

Il est évident que ce procédé détronera l'ancien procédé de la Basf. Dans le plan quadriennal il est prévu de construire une usine de méthanol à Arzew. Le procédé à basse pression doit être choisi en priorité surtout que la production prévue est de 300 T/j et pour les nombreux avantages qu'il présente sur celui d'Haute pression.

L'ACÉTYLENE

Au cours de la 1ère guerre mondiale le développement technique de la chimie de l'acétylène commença par la synthèse de l'aldéhyde acétique et de nombreux autres produits chimiques

Dans les années qui suivirent le développement industriel de la chimie de l'acétylène notamment en Allemagne demanda des quantités de plus en plus grandes d'acétylène pour la fabrication des solvants, de matières plastiques et pour la synthèse du caoutchoic artificiel.

Production dans le monde :

1965 : 1,1 million de tonnes à partir d'hydrocarbures.

Préparation

1 - Matières premières

L'acétylène peut être préparé à partir, du méthane, éthane, propane et butane.

Le méthane étant une matière première très largement disponible et l'éthane, propane et butane étant avantageusement transformés en éthylène, propylène et butènes on choisit comme matière première.

Le méthane

2 - Réaction



L'acétylène est de tous les composés hydrocarbonés, celui dont la formation est la plus endothermique.

Cette endothermicité élevée de la réaction de synthèse peut être compensée en ajoutant à la réaction principale une combustion qui apporte les calories supplémentaires.

Les calories apportées par la combustion du méthane détermine par la proportion du méthane brûlé la conversion à l'équilibre : il est nécessaire d'ajuster la quantité d'oxygène et la température de préchauffage à leurs valeurs optimales.

La réalisation de la synthèse de l'acétylène est dominé par trois problèmes principaux !

I - Le choix de la matière première

- on a choisit le méthane

II - Le transfert de l'énergie suffisante au niveau élevé défini par la Thermodynamique.

L'apport des calories nécessaires à la réaction n'offre pas en soi de difficulté, mais la proportion d'acétylène produit et d'autant plus grande que le milieu réactionnel est porté plus rapidement à une température élevée (compétitivité des réactions de formation et de décomposition).

Les divers moyens utilisés sont :

a) le chauffage par contact avec un solide chaud :
passage du gaz dans un tube chauffé extérieurement,
passage sur un solide porté à haute température (procédé

b) Le chauffage par production de gaz de combustion : production de gaz de combustion puis injection des réactifs dans ces gaz portés à une température élevée, combustion partielle de la charge

c) Le chauffage par déchargé électrique

III - La réalisation d'un temps de contact très bref afin de limiter le processus de décomposition.

Le refroidissement de l'effluent est réalisé par injection d'un fluide froid. Ces techniques les plus récentes cherchent à limiter la baisse du niveau thermique due à la trempe

par absorption des calories du système dans un hydrocarbure capable de donner par craquage des produits valorisables (éthylène). En effet 50 à 60% de l'énergie fournie dans une unité d'acétylène se trouvent dissipés dans l'opération de trempe et peuvent être récupérés à un niveau élevé.

Les procédés industriels se distinguent par la technique de chauffage.

Société	Charge	Produits	Brûleur	Trempe	Élimination du noir de carbone	Compression	Solvants	Purification du solvant
ASF	GN	Acétylène pureté 99,6 % Rdt global 30 % éthylène	Rapport $O_2/HC = 0,6$ Préchauffage séparé à 650° C des deux gaz. Le four de préchauffage de l'HC est en acier dépourvu de Ni et assuré des vitesses de circu- lation élevées pour évi- ter la formation de carbone	eau	eau et lit de carbone	8-10 bars	N méthyl pyrrolidone	Détente sous faible pression
Antecatini	GN	Acétylène pureté su- périeure 99 % rendement 23 %	Fonctionné sous 4 bars et permettant ainsi un accroissement de la capacité une meilleure récupération de la cha- leur latente des gaz de sortie et la limitation des dépenses d'énergie de compression avant la purification	eau	eau	13 bars	Méthanol (0°C)	Distillation
Boechst	GN	Acétylène pureté 98,8 % Rd = 40 % éthylène pureté 99,9 % Rd = 54 %	Entièrement métallique injection de gaz tan- gentiellement à la paroi afin de favoriser les mélanges	Refroidis- sement dans un disposi- tif géné- rateur de vapeur		pression modérée	solvant propre au procédé	Regénération simple à basse température

Procédés Autothermiques

Ces procédés utilisent la combustion partielle de la charge pour fournir les calories nécessaires à la réaction.

Usages et Producteurs

L'acétylène est utilisé pour une faible part dans la soudure et pour le reste dans la synthèse chimique.

Tableau

en %	Etats-Unis	Europe
Soudure	12	10
chlorme de vinyle	30	39
Acrylonitrile	17	3
Chloropène	16	4
acétate de vinyle et acétaldehyde	12	28
(Trichloroellig ,	13	16
.....	100	100

Production de C₂ H₂

Etats Unis	310 000	T/an
France	38 000	"
Grande Bretagne	60 000	"
Allemagne	215 000	"
Japon	62 000	"
Italie	230 000	"

Production d'acétylène

Débouchés limités pour l'acétylène

Le taux d'expansion pour l'acétylène est faible à cause de la compétition de l'éthylène et du propylène qui sont des produits meilleurs marché. On note ainsi :

- la tendance actuelle d'utiliser pour produire l'acétaldéhyde, l'oxydation directe de l'éthylène plutôt que la voie basée sur l'acétylène.
- la perte partielle du marché de d'acrylonitrile qui est fabriqué de plus en plus souvent au départ de propylène et d'ammoniac.
- la perte partielle des marchés d'acétate de vinyle en faveur de l'éthylène.
- l'amélioration de la production du butadiène par deshydrogénation de butane ou de butènes.

Le principal marché pour l'acétylène est le PVC et ce dernier continuera à le partager avec l'éthylène le choix dépendant des disponibilités en hydrocarbures, des prix et de la disponibilité du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

L'ACIDE CYANHYDRIQUE

Aspect économique

L'acide cyanhydrique et ses sels surtout le cyanure de sodium, se sont introduits dans les traitements de surface des métaux, comme sels de trempe, et comme complexes cyanurés en galvanoplastie. Ils sont en outre transformés en adjuvants textiles, en produit pharmaceutiques, colorants, poly méthacrylates (Plexiglas, polyamides Nylon et polyacrylonitriles).

Aux Etats-Unis l'acide cyanhydrique est utilisé pour amener la maturation précoce des fruits (citrons) et en quantité de plusieurs milliers de t/an pour la lutte contre les nuisances des plantes (poux, punaises).

La fabrication des polyamides et de nitrile acrylique a augmenté les besoins en acide cyanhydrique au point que cet acide doit être considéré comme produit de la grande industrie.

Production mondiale d'HCN

	: 1940	1945	1950	1955	1958
10 ³ t	32	45	50	140	170

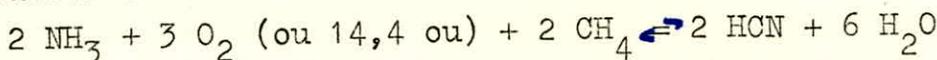
Procédés de Fabrication

Dans le cadre de l'Algérie, en fonction des matières premières disponibles (CH₄, NH₃), 2 procédés

- Procédé Andrussow
- Procédé Degussa

Procédé Andrussow

Andrussow a étudié à fond la réaction :



$$\text{AR} = - 229,8 \text{ K cal}$$

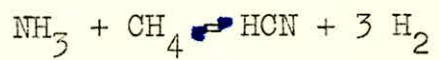
il admet qu'il y a formation intermédiaire de nitroxyle HNO et de HNCH₂ qui, avec l'oxygène, donne de l'eau et forme HCN.

Comme dans la combustion de l'ammonique, la réaction entre NH₃ et l'air à lieu sur des réseaux de platine à 1000° C. Environ 60 % de NH₃ sont transformés en HCN, environ 10 % en azote élémentaire tandis que les 30 % restant non transformés de NH₃ retournent dans le processus après absorption de HCN dans N O H. Une installation selon le procédé Andrussow a été construite chez Rohm et Hoas en Allemagne en 1952 - 1953.

Les réseaux de platine utilisés dans ce procédé ont une vie assez courte ; il est nécessaire de les soutenir et de les fixer de façon que les zones proches de la paroi ne puissent cristalliser et ensuite se rompt par un refroidissement trop brusque. En choisissant et en entretenant avec soin les réseaux de catalyseur on peut obtenir des durées de vie de 1000 à 2000 heures. Les réseaux sont en alliage à 90 % de Pt et 10 % de ruthénium ou de rhodium.

Procédé DEGLISSA

R. Wendlandt a étudié la réaction :



Cette réaction catalytique s'effectue sur le contact de platine dans des tubes céramiques à environ 1000 - 2000° C. Les intermédiaires qu'Andrussow a envisagés pour sa réaction ne peuvent se présenter ici, il s'agit apparemment d'une dissociation thermique du méthane et de l'ammoniaque aux hautes températures de réaction ; la constitution en acide cyanhydrique des radicaux formés est favorisée par les catalyseurs. Les sous-produits sont presque uniquement composés par l'hydrogène comparés à ceux du procédé Andrussow, les rendements rapportés à l'ammoniaque et au méthane sont extrêmement élevés, ils atteignent presque 90 %.

L'apport de chaleur se fait uniquement par chauffage des tubes céramiques par l'exérieur, soit électriquement, soit par le rayonnement de flammes de gaz.

Après élimination de l'ammoniaque et lavage à l'acide cyanhydrique qui est obtenu sous forme d'une solution à 8 % l'hydrogène restant est facilement séparé des autres produits qui l'accompagnent.

Il peut être utilisé en hydrogénation ou pour la synthèse d'une nouvelle quantité d'ammoniaque, ou encore pour le chauffage auquel il fournit alors environ 50 % de la chaleur nécessaire à la réaction.

Besoins en matières premières et en énergie
(pour 100 kg HCN liquéfié)

Constituants		Procédé Andrussow	Procédé direct
CH ₄	kg	85 - 90	66
NH ₃	kg	105	70
H ₂ SO ₄	kg	91	10
Vapeur d'eau	t	0,5	0,6
Eau de réfrigération	m ³	7	16
Courant électrique	KWH	75	23

Procédé le plus économique

CONCLUSION

La pétrochimie reflète au plus haut point les progrès scientifiques et techniques du monde moderne. Dans une société de consommation, elle permet de faire face à l'augmentation massive des besoins en engrais azotés, en matières plastiques et fibres nouvelles, en détergents et en caoutchouc synthétique.

La pétrochimie témoigne ainsi des derniers remaniements apportés par l'histoire à l'équilibre perpétuellement mouvant des forces économique, dans le monde.

Elle offre aux pays distancés dans la compétition de se doter d'une industrie chimique en brulant bien des étapes par lesquelles ont dû passer les vieux pays industriels.

La pétrochimie doit à son extrême jeunesse d'être une industrie en plein mouvement. Chaque mois, on apprend la construction d'une nouvelle usine, la mise au point d'un nouveau procédé ou d'une amélioration technique, la découverte d'un nouveau produit susceptible d'ouvrir la pétrochimie un marché jusque là insoupçonnable. Le gaz naturel intervient pour une large part dans ces nouvelles réalisations.

Dans de telles conditions la présente étude s'attachera à "faire le point" d'une industrie particulièrement riche d'avenir.

I B L I O G R A P H I E

" OUVRAGES CONSULTES "

I. GAZ NATUREL

- P. BRACHAY, l'industrie du Gaz
Que-Sais-je 239 (1970)
- Documents fournis par la SONATRACH
- SEHR, Maquette de Marcus Hodel (1963)

II. UTILISATION :

En tant que combustible

- . documents fournis par la S.N.S. (1969)
- . documents fournis par la SONELGAZ (1970)
- . Ministère de l'Information, l'industrie en ALGERIE (1969).

III. TURBINES A GAZ

- Revue Pétrolière 1080 (3/1966)
- M. MEDICI, les Utilisations du Gaz Naturel (1959)

Industrie de l'Ethane et du Méthane

- G. CHAMPETIER, la grande industrie chimique Organique 436 (1969)

IV. AMMONIAC

- . Revue chimie et Industrie Vol 94 N° 1
(Juillet 1965)
- . Revue de l'I.F.P. Les produits intermédiaires
de la chimie des dérivés du Pétrole (1967)
- . K. WINNACKER & L. KUCHER
Technologie Minérale, éditions & ROLLES
Tome 3 (1966)

V. METHANOL

- . Basse Pression : Revue Pétrolière (FEVRIER
1969)
- . Haute Pression :
 - . Revue de l'I.F.P. (Mai 1963)
 - . K. WINNACKER & L. LUCHER
Chimie Organique, Editions BYROLLES
Tome 5 (1966)
 - . Revue de l'I.F.P. Les Produits intermé-
diaires de la chimie des dérivés du
Pétrole (1967)

VI. ACETYLENE

- . Revue de l'I.F.P. Les produits intermédiaires
de la Chimie des dérivés du Pétrole (1967)
- . K. WINNACKER & L. KUCHER
Chimie Organique, Editions & ROLLES
Tome 6 (1967)
- . G. CHAMPETIER, la grande industrie chimique
436 (1969)

VII. DERIVES D'AZOTE

- K. WINNACKER & L. LUCHER
Technologie Minérale
Edition EYROLLES - Tome 3 (1966)

VIII. TRANSPORT DU GAZ

- . Documents fournis par :
 - . LA CAMEL
 - . SONALGAZ
 - . SONATRACH
- . P. BRACHAY L'industrie du Gaz 239 (1970)

ETUDE DE L'INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT
SUR LE CRAQUAGE THERMIQUE DU PROPANE

S O M M A I R E

- I - FACTEURS DETERMINANTS DU PROCESSUS DE CRAQUAGE
THERMIQUE
- II - INSTALLATION DE L'ECOLE
 - Description
 - Conditions de travail
- III - RESULTATS
 - CALCUL
 - INTERPRETATION
 - CONCLUSION

INTRODUCTION -

Le cracking thermique à basse pression connu depuis longtemps dans la technique du traitement du pétrole brut et complètement abandonné après 1930-1935 est redevenu actuel pendant les dix dernières années à la suite de la demande de plus en plus grande en éthylène et propylène pour l'industrie pétrochimique.

Aujourd'hui, en fonction des conditions économiques concrètes, on emploie pour la fabrication de l'éthylène et du propylène pour cracking à basses pressions de l'éthane, du propane, ou des fractions éthane - propane, de l'essence lourde, du gasoïl, ainsi que fuel-oïl et d'autres fractions résiduelles. Le choix de la matière première dépend aussi des possibilités de chaque pays de disposer de matières premières (essence ou gaz naturel).

La solution la plus rationnelle pour le choix de la matière première dans le cas de la fabrication de l'éthylène est l'emploi de l'éthane, mais le cracking de l'éthane nécessite de hautes températures (approximation 900° C) ce qui conduit à des difficultés pour la réalisation industrielle du processus.

L'addition du propane à l'éthane, ou l'emploi du propane seul est fonction de son degré d'utilisation comme gaz liquéfié et comme solvant dans l'industrie du traitement du pétrole brut.

Les réactions qui ont lieu dans le cracking thermique sont complexes pouvant être groupées en :

- réaction de rupture de liaison c-c
- réaction de déshydrogénation
- réaction d'isomérisation
- réaction de disproportionnement, de condensation, de formation du coke

Dans le cas du cracking thermique du propane seules les réactions de rupture de liaison c-c, les réactions de déshydrogénation nous intéresseront.

Les installations industrielles de cracking thermique sont réalisées en plusieurs variantes :

- . installation au four tubulaire
- . installation au réacteur à galets circulaires
- . installation du réacteur à couche fluidisée de porteur de chaleur
- . installation de cracking thermique en présence de vapeur d'eau "steam cracking".

L'installation de cracking thermique de l'école permet l'étude du processus du cracking dans un réacteur tubulaire en partant d'une alimentation liquide ou gazeuse.

Dans le cas de l'étude du cracking thermique du propane nous avons modifié le circuit d'alimentation au four tubulaire, celui-ci étant prévu pour une alimentation liquide cette modification consiste en l'alimentation directe (nous intercalons seulement un débit mètre pour connaître le débit de propane) du four par le propane.

Notre étude va comporter trois chapitres :

Dans le premier nous parlerons des facteurs déterminants du processus de "craquage thermique". Le second sera une description, utilisation et calcul du crackage du propane dans le four.

Dans un troisième chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux et les interprétations de ces résultats.

FACTEURS DETERMINANTS DU PROCESSUS
DE CRAQUAGE THERMIQUE

- Se sont :

- la température
- la pression
- matière première
- influence de la vapeur d'eau
- temps de contact.

1 - LA TEMPERATURE

La température dans la zone de réaction est déterminée par la nature de la matière première ainsi que par le produit recherché dans le processus :

Ethylène ou propylène

Pour la même matière première à des températures plus basses (600 - 700° C) on obtient plus de propylène et à des températures plus hautes plus d'éthylène - Pour le cracking de l'éthane, la température dans la zone de réaction doit être de 800° C et même plus pour que la vitesse de réaction soit suffisante, pour des fractions plus lourdes (propane, butane..) la température peut être plus basse.

Les réactions de décompositions ayant un rôle prépondérant dans le craquage thermique, l'influence de la température sur le processus du cracking thermique dans son ensemble est déterminée par son influence sur la vitesse de ses réactions.

L'influence de la température sur la vitesse de réaction est donnée par la relation d'arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{a}{RT^2} \quad \text{soit} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ou K = constante de la vitesse de la réaction considérée

T = température absolue

Ea = énergie d'activation en cal/mole

R = constante des gaz exprimée en calorie

(R = 1,987 cal/mole °C)

Pour le cracking thermique du propane nous avons travaillé à deux températures T₁ = 800° C et T₂ = 750° C soit °K.

T₁ = 1073 °K et T₂ = 1023 °K

$$\text{soit } \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$2,3 \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{Ea}{1,987} \left(\frac{1}{1023} - \frac{1}{1073} \right)$$

$$Ea = 0,1015 \cdot 10^6 \log \frac{K_1}{K_2}$$

Ces hautes températures s'expliquent par le fait que les hydrocarbures saturés (éthane, propane,..) possèdent une grande stabilité.

La stabilité thermique varie avec la grosseur de la molécule. Méthane plus stable que l'éthane etc... L'action destructive de la chaleur conduit à la formation de produits variables, suivant la température, parmi lesquels nous signalerons presque toujours du carbone et de l'hydrogène, des hydrocarbures saturés, des hydrocarbures éthyléniques.

2 - LA PRESSION

Le cracking thermique est un processus qui se déroule à de basses pressions inférieures à cinq atmosphères et dont le but est l'obtention des alcènes inférieures et dans certains cas celles des hydrocarbures aromatiques nécessaires à l'industrie pétrochimiques.

Cette valeur de 5 atmosphères est déterminée par la chute de pression (ΔP) qui a lieu dans le four.

La pression basse favorise la réaction de décomposition et la déshydrogénation conduit à une augmentation de la moléularité.

Le cracking thermique du propane s'est déroulé à la pression atmosphérique.

3 - MATIERE PREMIERE

L'étude de l'influence de la matière première sur le processus du cracking thermique nécessite la connaissance des valeurs numériques des constantes de vitesse de réaction de même que les valeurs numériques des énergies d'activation.

Les constantes de vitesse pour la décomposition déterminées expérimentalement pour certains hydrocarbures permettent de tirer la conclusion que pour les alcanes inférieurs jusqu'au n pentane la constante de vitesse de la réaction croît avec l'accroissement de la masse moléculaire.

Exemple pour l'éthane et le propane :

Hydrocarbures	Relation pour le calcul de la constante de vitesse de réaction sec ^{-r}	domaine de valibilité °C
Ethane	$\text{Log } K = 15,09 - \frac{74.000}{2,3 RT}$	820 - 950
Propane	$\text{Log } K = 13,46 - \frac{63.300}{2,3 RT}$	500 - 700

Pour le propane la relation de la constante de vitesse a été vérifiée aussi pour les températures plus grandes.

C'est un mélange d'éthane - propane que nous avons utilisé dans le cracking thermique.

4 - INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU

Le cracking thermique des hydrocarbures, entraîne la formation de dépôts de carbone (coke) dans le four ce qui réduit le rendement de ce four. Ces dépôts de carbone proviennent de la décomposition des oléfines qui prennent la place des produits intermédiaires. Cette décomposition est freinée par l'introduction de vapeur d'eau dans la zone de réaction - méthode généralisée dans la pratique pour le cracking à basses pressions dans le but d'obtenir de l'éthylène et du propylène.-

La quantité de vapeur d'eau introduite varie entre de larges limites en fonction de la matière première et de la manière dont est conçue l'installation.

En général, le rapport molaire vapeur d'eau doit être d'autant plus grand que le rapport $\frac{\text{carbone}^1}{\text{hydrogène}} \text{H}^1 \text{C}$ de la matière première est grand.

Ainsi dans la production d'éthylène à partir d'éthane le rapport molaire eau/éthane varie entre 0,3 - 1,0 pour le propane il est de 0,4 - 1,2 pour arriver à 2,5 - 8 pour les fractions plus lourdes.

Vu que pour les hautes températures auxquelles a lieu le processus, la vitesse des réactions est grande, il faut les interrompre, pour ne pas permettre la décomposition de l'éthylène et du propylène formés. L'interruption des réactions est réalisée par contact direct avec l'eau dans des colonnes à remplissage, ou dans des colonnes vides à l'intérieur desquelles l'eau est pulvérisé, l'évaporation partielle de l'eau en contact avec les gaz très chauds conduit à une baisse rapide de la température.

Pour éliminer les dépôts de coke dans le four on opère souvent par la combustion de ce coke à l'aide d'un mélange de vapeur d'eau et d'air et finalement avec de l'air pur.

5 - INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Pour un rendement donné le temps de contact varie en sens contraire de la température plus on augmente la température plus on doit diminuer le temps de contact.

Le temps de contact a une grande importance pour les réactions successives parce que le maximum d'un produit dépend du temps de temps de contact de même pour les réactions parallèles.

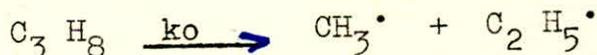
6 - MECANISME DU CRACKING THERMIQUE DU PROPANE

Le mécanisme du cracking thermique est radicalaire

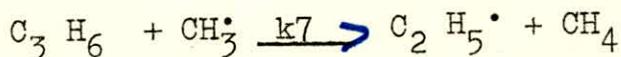
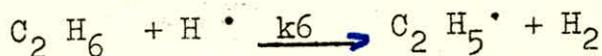
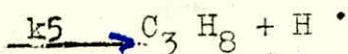
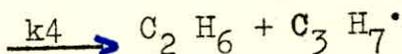
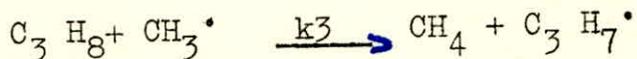
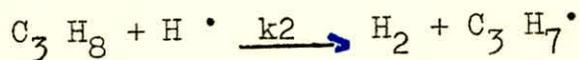
-A- Décomposition thermique du propane

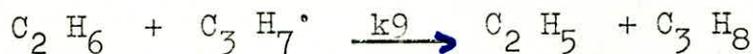
Le processus peut être présenté schématiquement par les réactions :

Initiation des chaines

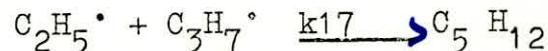
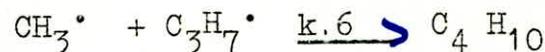
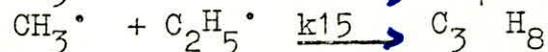
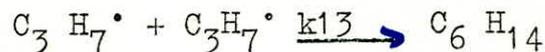
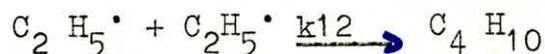
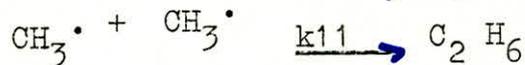
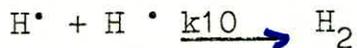


Propagation des chaines



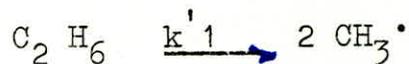


Interruption des chaines

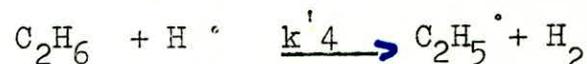
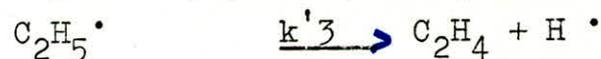
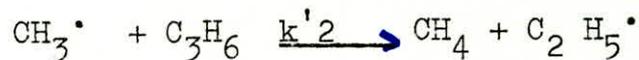


-B- Décomposition thermique de l'éthane

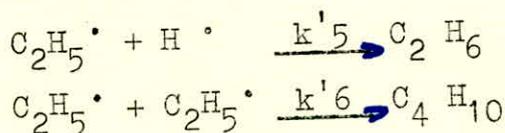
Initiation des chaines



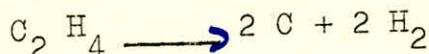
Propagation des chaines



Interruption des chaines



Il ne faut pas oublier les réactions secondaires de décomposition des oléfines en carbone et hydrogène - Ainsi l'éthylène se décompose en carbone et hydrogène selon :



-C- Relation cinétique de ce mécanisme

La relation du cracking thermique du propane est du 1er ordre. Nous pouvons donc écrire :

$$K = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right)$$

Dans notre étude nous avons déterminé K pour la conversion $x = 0,6$ (voir courbe 6) pour 750°C $k_2 = 1,74$

pour 800°C $k_1 = 0,52$

Comme $E_a = 0,1015 \cdot 10^6 \log \frac{k_2}{k_1}$ nous déduisons :

$$E_a = 53.000 \text{ cal/mole}$$

Le WUITHIER nous donne pour le cracking thermique du propane $E_a = 63.000 \text{ cal/mole}$ nous voyons qu'il y a une concordance

Conditions de travail

Nous sommes fixés les paramètres suivantes :

- Température : 750°C _____ 800°C
- Temps de contact : $0,3 \text{ s}$ _____ 4 sec.
- Analyse au chromatographe Janak -

Nous n'avons pas pu déceler les hydrocarbures saturés ou insaturés supérieurs à C_3 . L'analyse nous donnait les hydrocarbures C_1 , $\underline{\underline{C_2}}$, C_3 et l'hydrogène.

Elle nous permettait aussi d'analyser l'éthylène et le propylène.

Installation du cracking thermique

L'installation permet l'étude du processus de craquage thermique de matières premières liquides ou gazeuses qui nécessitent de hautes températures et qui se font à basse pression.

A - Description

L'installation se compose de :

- une zone de réchauffage située dans la partie supérieure du four
- un réacteur tubulaire : volume de la zone de réaction : 107 cm^3
- four électrique
- système de condensation refroidissement et recueillement des produits de réactions
- panneau de commande pour le réglage automatique de la température qui peut aller jusqu'à 1000° C .

B - Préparation de l'expérience

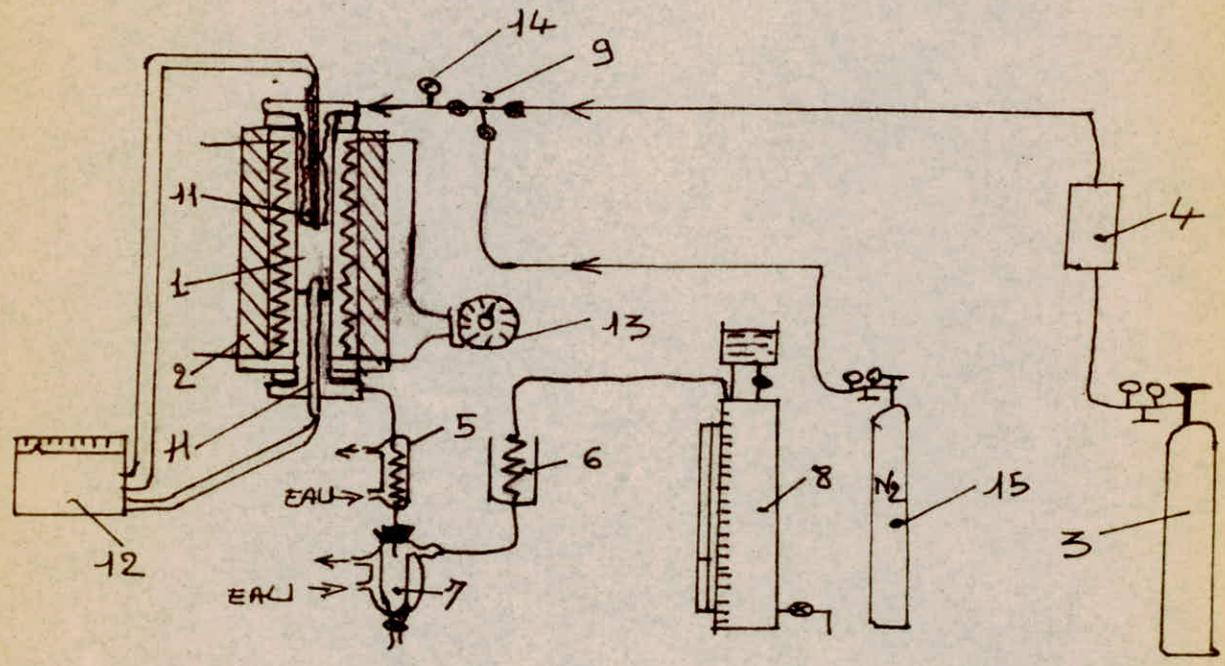
1. Nous fixons sur les deux millivolomètres régulateurs la température désirée
2. Nous commençons le chauffage du réacteur
3. Nous réglons le débit du gaz
4. Nous faisons les liaisons nécessaires entre toutes les parties composantes de l'installation
5. Lorsque les températures atteignent les valeurs désirées nous purgeons toute l'installation avec de l'azote (ou CO_2) pendant cinq minutes, en éliminant les gaz.
6. Nous assurons l'eau de refroidissement au réfrigérant et nous mettons de la glace dans l'autre.

C - Mise en marche de l'expérience

Après avoir purgé nous connectons l'installation au gazomètre que nous ouvrons ensuite et nous ouvrons le gaz

Schéma de Principe de L'installation de PYROLYSE

- 1 - Réacteur tubulaire
- 2 - Four électrique du réacteur
- 3 - bouteille de propane
- 4 - débit-mètre de gaz
- 5 - réfrigérant à eau
- 6 - réfrigérant à glace



- 7 - collecteur des produits liquide de réaction
- 8 - gazomètre
- 9 - clavature à trois robinets
- 11 - système de mesure de la température
- 12 - potentiomètre électronique enregistreur
- 13 - auto-transformateur
- 14 - manomètre

d'alimentation (propane).

2. Nous faisons la réaction d'un volume de charge déterminé une fois la durée de la réaction atteinte nous fermons le gaz d'alimentation et nous fermons le gazomètre.

3. Nous purgeons de nouveau le réacteur pendant cinq minutes, avec l'azote (ou CO₂) en éliminant les gaz.

4. Nous arrêtons le chauffage du réacteur

5. Nous noterons les données expérimentales suivantes :

- a - nature de la charge
- b - conditions opératoires (température, débit)
- c - volume des produits de réactions obtenus et volume de la charge introduite.
- d - la durée de l'expérience.

D - Analyse de calculs

Charge { densité
 composition molaire déterminée au chromatographe
 JANAK

Produits de réactions (gaz)

- . Densité relative à l'air et masse volumique.
- . détermination du c/s totale d'oléfine à l'aide de l'appareil d'Arsat.
- . analyse au chromatographe JANAK.

Calculs

1. bilan matière
2. temps de contacts des vapeurs de la charge
3. constante de vitesse de réaction suivant la relation :

$$K = \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{1}{1-x}$$

4. L'énergie d'activation d'après la relation citée au paragraphe température.



Tableau: Charge du réacteur

- * Le réacteur est alimenté en propane technique, fourni par la raffinerie d'Alger.
- * La masse volumique du gaz est $1,74 \text{ g/l}$
- * Le volume de la zone de réaction est: $V_{zr} = 107 \text{ cm}^3$
- * La composition du propane est la suivante (les % ont été déterminés par Chromatographie Jansko)

Constituents	% Molaires
Méthane	Traces
Éthane	3,80
Propane	95,25
n-Butane	0,80
i-Butane	0,15

III - Résultats des expériences

à T = 750° C et à T = 800° C

Etude de l'influence du temps de contact sur la distribution des produits résultants du cracking thermique du propane.

A - Charge du réacteur - Tableau 1

B - Influence du temps de contact à 750° C sur les produits de réactions - tableau 2

C - Influence du temps de contact à 800° C tableau 3

D - Résultats des calculs = 750° C tableau 4

E - Résultats des calculs : 800° C tableau 5

F - Courbes à 750° C, et 800° C et 815° C (WUITHIER)

T = Constante

Nous avons constaté une concordance avec la théorie en ce qui concerne les résultats obtenus de l'influence du temps de contact sur le cracking thermique du propane.

Les constatations sont les suivantes :

I - Température = 800° C

1. Dans les produits de réactions du cracking thermique du propane nous avons identifié quantitativement à l'aide du chromatographe Janak :

- hydrogène
- méthane
- éthane
- éthylène
- propane
- propylène

ce qui est en accord avec ceux prévu dans le mécanisme de cracking thermique du propane.

Tableau 1: Cracking thermique du propane à 750°C

Temps de contact (en Sec)		3,210	2,035	1,260	1,010	0,876
Conversion % molaire		0,810	0,638	0,529	0,539	0,456
% total d'oléfine (par Orsat)		27,80	28,30	26,40	25,70	22
% total d'oléfine (par Janak)		30,25	30,45	24,10	25,35	23,80
Masse volumique (en g/l)		1,000	1,215	1,215	1,175	1,330
Composition En % molaire	Hydrogène	21,20	16,45	14,85	15,00	11,60
	Méthane	27,80	20,50	18,50	16,20	12,80
	éthane	9,40	8	10,6	10,05	10,40
	éthylène	20,45	19,20	15,40	15,30	13,40
	propane	11,38	24,60	31,95	33,40	41,40
	propène	9,80	11,25	8,70	10,05	10,40
	Rapport $\frac{C_2H_4}{C_3H_6}$	20,90	1,705	1,770	1,455	1,290
Constante de vitesse k_1 (en sec^{-1})		0,515	0,500	0,595	0,760	0,695

Tableau n°2 : Cracking thermique du propane à 800°C

Temps de Contact (en sec)		1,04	1,05	0,82	0,73	0,64	0,31
Conversion % molaire		0,855	0,710	0,620	0,672	0,638	0,594
% total d'oléfine (par Orsat)		35,8	34,8	31,40	32,50	31,80	30,00
% total d'oléfine (par Jarak)		32,85	33,60	30,50	29,65	30,08	29,35
Masse volumique (g/l)		0,910	1,035	1,035	1,012	1,115	1,170
Composition : % molaire	Hydrogène	21,00	19,30	18,30	20,90	16,70	15,15
	Méthane	31,70	23,05	22,20	22,55	21,90	19,65
	Éthane	7,00	8,05	7,80	7,25	8,20	8,55
	Éthylène	26,30	24,00	20,90	19,65	20,30	18,65
	Propane	7,45	16,00	21,20	19,65	23,12	27,30
	Propylène	6,55	9,60	9,60	10	9,78	10,70
Rapport éthylène propane		4,02	2,50	2,18	1,97	2,02	1,74
Constante de vitesse k_1 (en sec^{-1})		1,17	1,17	1,18	1,51	1,59	-

Tableau n°3: Nombre de moles de produits après Craquage du propane (100 moles)

- à 750°C
- à 800°C

t° (°C)	temps de Contact (sec)	conversion mole/m	Composition pour 100 moles de C ₃ H ₈ transformées					Total
			hydrogène	Méthane	éthane	éthylène	propane	
750	3,210	0,810	43,65	57,25	19,20	42,15	20,25	182,5
	2,35	0,638	38,00	47,20	18,30	44,00	27,00	174,5
	1,260	0,529	41,50	51,40	29,60	43,00	24,20	189,7
	1,010	0,539	38,50	41,60	25,85	39,20	25,80	171,0
	0,876	0,456	33,30	36,80	30,00	38,50	30,00	168,6
800	1,64	0,855	47,60	72,00	15,95	59,80	14,95	210,3
	1,05	0,710	49,60	59,20	21,00	62,00	25,00	216,8
	0,82	0,620	53,00	64,00	22,50	60,30	27,70	227,5
	0,73	0,672	52,00	55,80	18,00	48,50	24,80	199,1
	0,64	0,638	41,00	54,70	21,30	50,00	24,00	191
	0,31	0,594	38,00	48,40	21,40	47,00	26,70	181,5

Tableau n° 4. Craquage du propane à 815°C.

valeurs prises par WUTHIER, pour 100 moles de propane craqués.

temps de contact (en sec)	nombre de moles obtenues pour 100 moles de propane					Rapport éthylène propane	Total
	Hydrogène	Méthane	éthane	éthylène	propane		
0,2	40,00	62,50	5,00	66,50	27,50	2,40	201
0,4	40,80	71,00	6,66	68,50	17,00	4,03	203,96
0,6	41,00	75,00	6,70	68,50	11,20	6,62	203,10
0,8	42,00	77,50	7,50	68,50	7,50	9,26	205,1
1,0	42,50	80,00	7,50	68,50	5	13,70	203,5
2,0	45,00	88,00	6,70	68,00	2	31,50	204,7
4,0	48,00	96,70	6,40	49,20	1,8	27,33	202,1
6,0	51,5	100,00	5,80	36,00	1,5	24,00	194,8

Tableau n°5. Bilan matière pour le craquage du propane

- à 750°C
- à 800°C

t(°C)	temps de contact τ (en sec)	Bilan de propane (en gr)	Bilan des produits de la réaction (en gr)	Pertes: % en poids
750	3,210	0,75	0,72	4,00
	2,035	1,30	1,30	0,00
	1,260	2,28	2,09	8,35
	1,010	2,84	2,50	12
	0,876	3,17	3,16	0,31
800	1,84	1,30	1,29	0,80
	1,05	2,28	2,10	11,80
	0,82	2,84	2,68	6,80
	0,73	3,24	3,17	2,15
	0,64	6,00	5,45	9,20
	0,31	8,1	8,05	0,70

2. Nous avons constaté que :

a) la conversion, le rapport molaire Ethylène , croient avec le temps de contact du propane dans le Propylène réacteur.

b) la production de méthane, d'hydrogène croient avec le temps de contact.

c) la production d'éthylène, d'éthane, de propylène croient d'abord, présentent un maximum puis décroissent avec le temps de contact du propane dans le réacteur

d) La masse volumique des produits de la réaction de cracking thermique diminue avec le temps de contact.

e) La constante de vitesse diminue quand le taux de conversion augmente.

II - Température 750° C

Nous obtenons les mêmes résultats qu'à 800° C seulement la production d'éthane domine en fonction du temps de contact et ceci contrairement aux résultats obtenus à 800° C où on constate un maximum pour la production d'éthane.

III - Température variable : 750° C ---- 800° C.

1. La conversion du propane augmente
2. Pour une conversion donnée égale le temps de contact diminue (courbe 4)
3. La production d'éthylène augmente (tableau 4 et 5)
4. Le rapport Ethylène augmente Propylène (tableau 4 et 5)

REMARQUE

Nous devons signaler les causes pouvant influencer sur les raisons qu'il y a de très petites divergences en ce qui concerne le cracking thermique du propane notamment à 800° C la courbe de la production du propylène qui est différent de celle proposé par WUITHIER et la courbe de la production

d'éthane à 750° C.

Les raisons pourront être les suivantes :

- 1; Le cracking thermique du propane est réalisé dans injection de vapeur d'eau.
2. Le chromatographe JANAK ne nous a pas permis d'analyser les autres constituants des produits de réaction (butines,...).
3. Nous n'avons pas eu le temps de répéter chaque expérience afin d'être sûr du résultat.

Nous n'avons fait qu'une seule expérience et une seule analyse au Janak pour une température et un temps de contact donné.

4. La charge est un mélange de propane, d'éthane.

CONCLUSION

Nous voyons dans le cracking thermique du propane un moyen d'obtenir de l'éthylène et du propylène nécessaire pour la fabrication des matières plastiques.

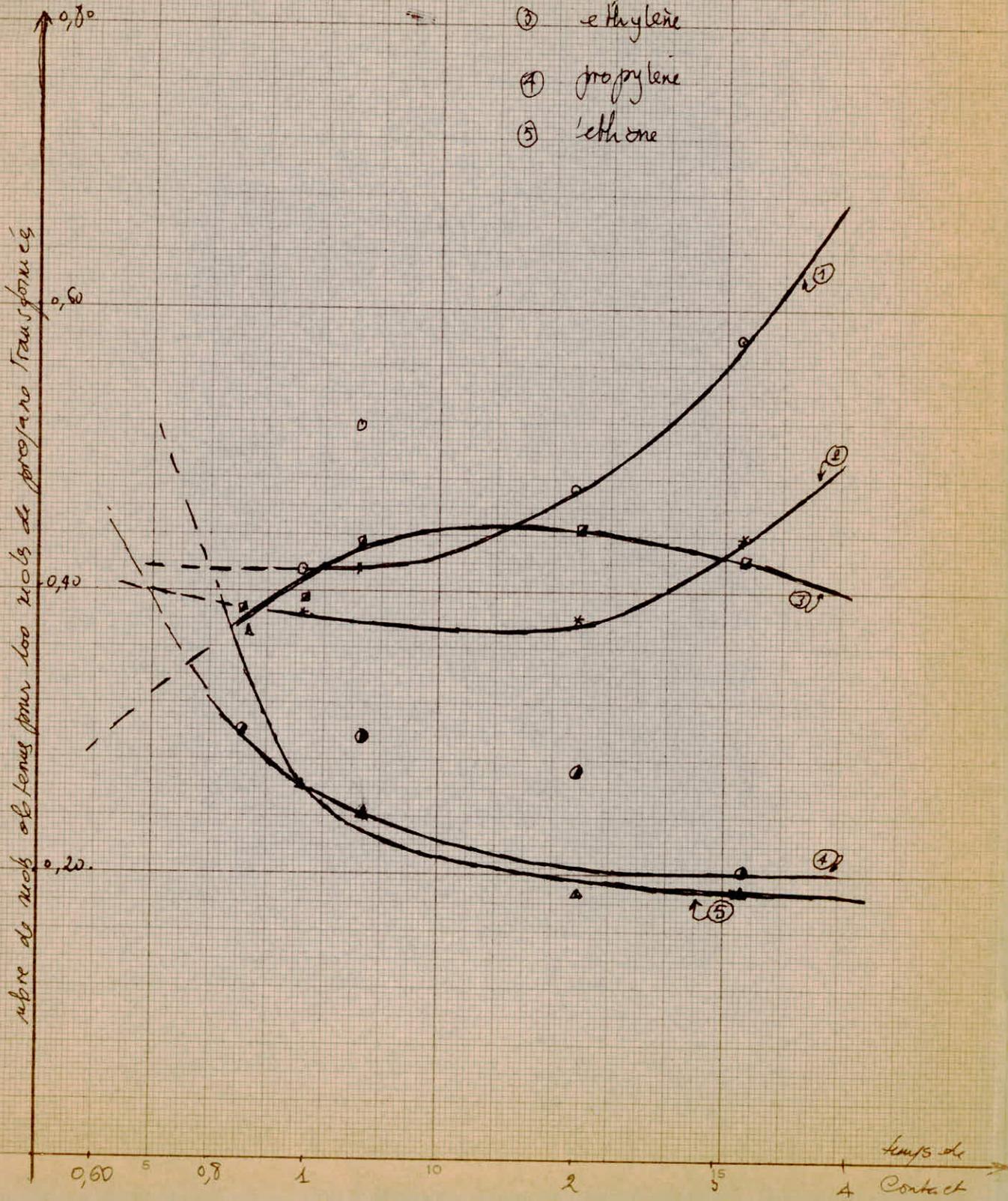
D'après les résultats obtenus dans cette étude nous voyons qu'on peut orienter le cracking thermique du propane soit vers une production plus grande d'éthylène soit vers une production plus grande de propylène.

Craquage du propane à 750°C et 1 atm

- Rendements en f (temps de contact)

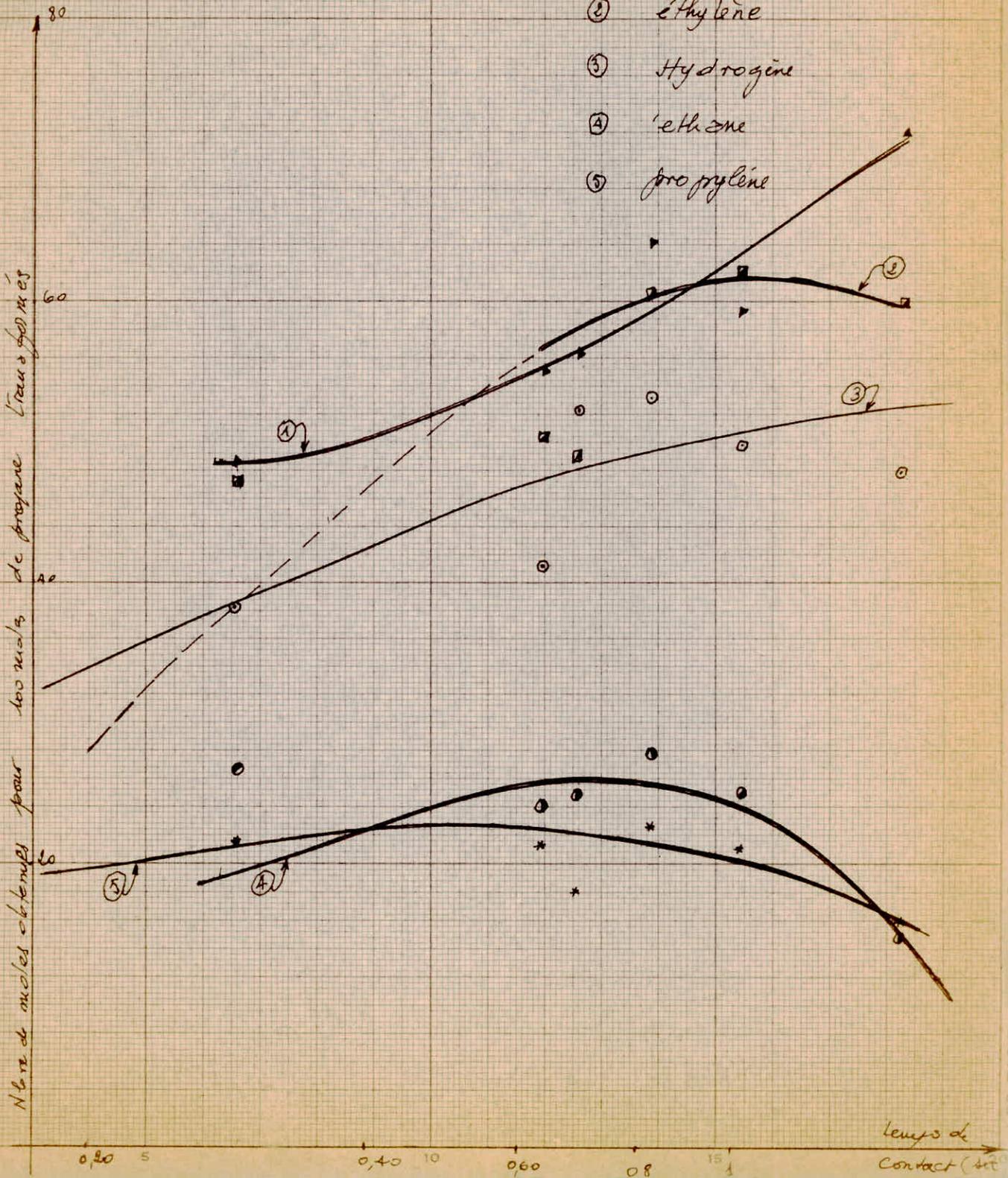
Courbes I

- ① Méthane
- ② hydrogène
- ③ éthylène
- ④ propylène
- ⑤ éthane



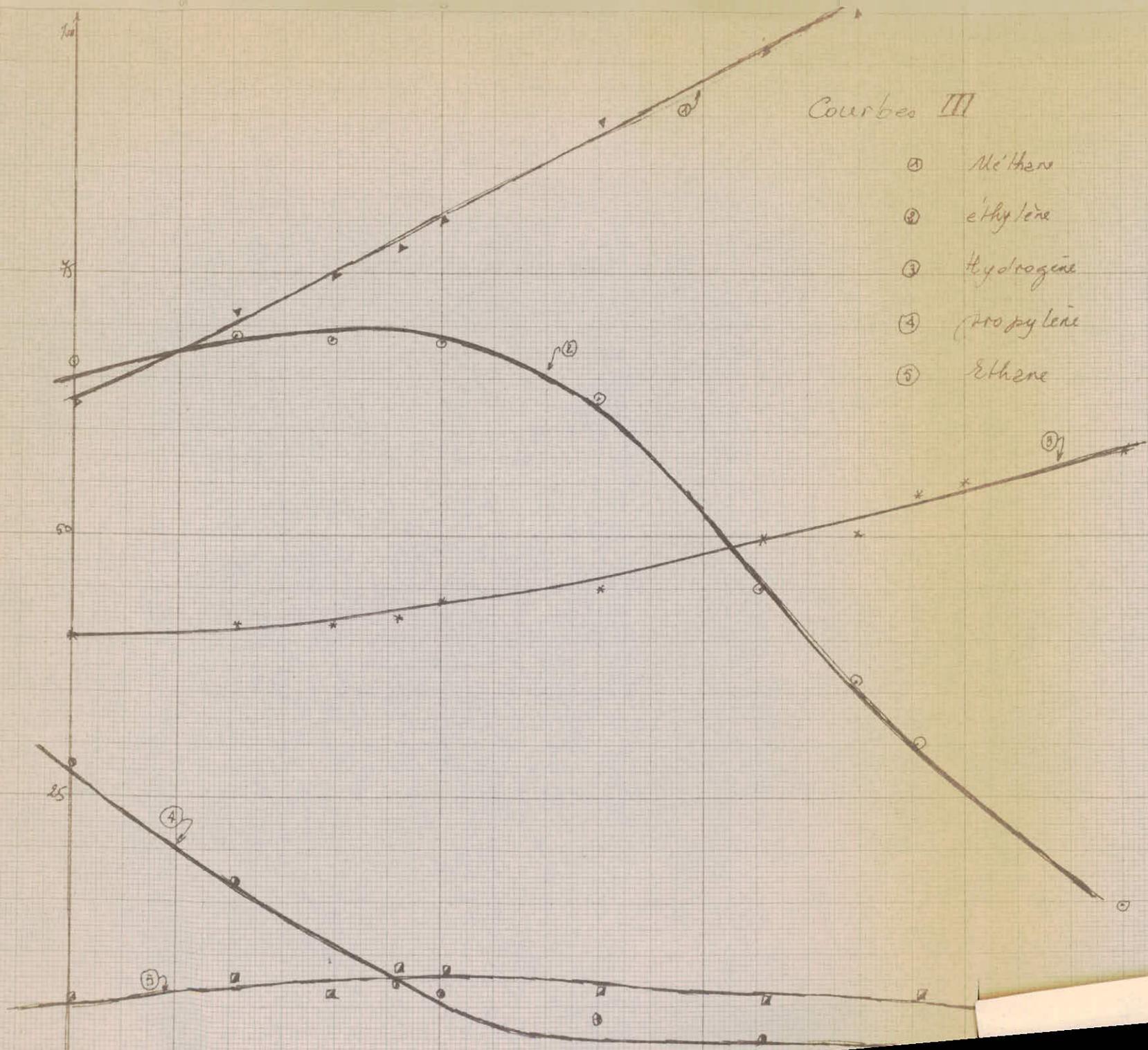
Craquage du propane à 800°C et 1 atm
 courbes: Rendement = f(temps de contact)

- Courbes II
- ① méthane
 - ② éthylène
 - ③ Hydrogène
 - ④ 'ethane
 - ⑤ propylène



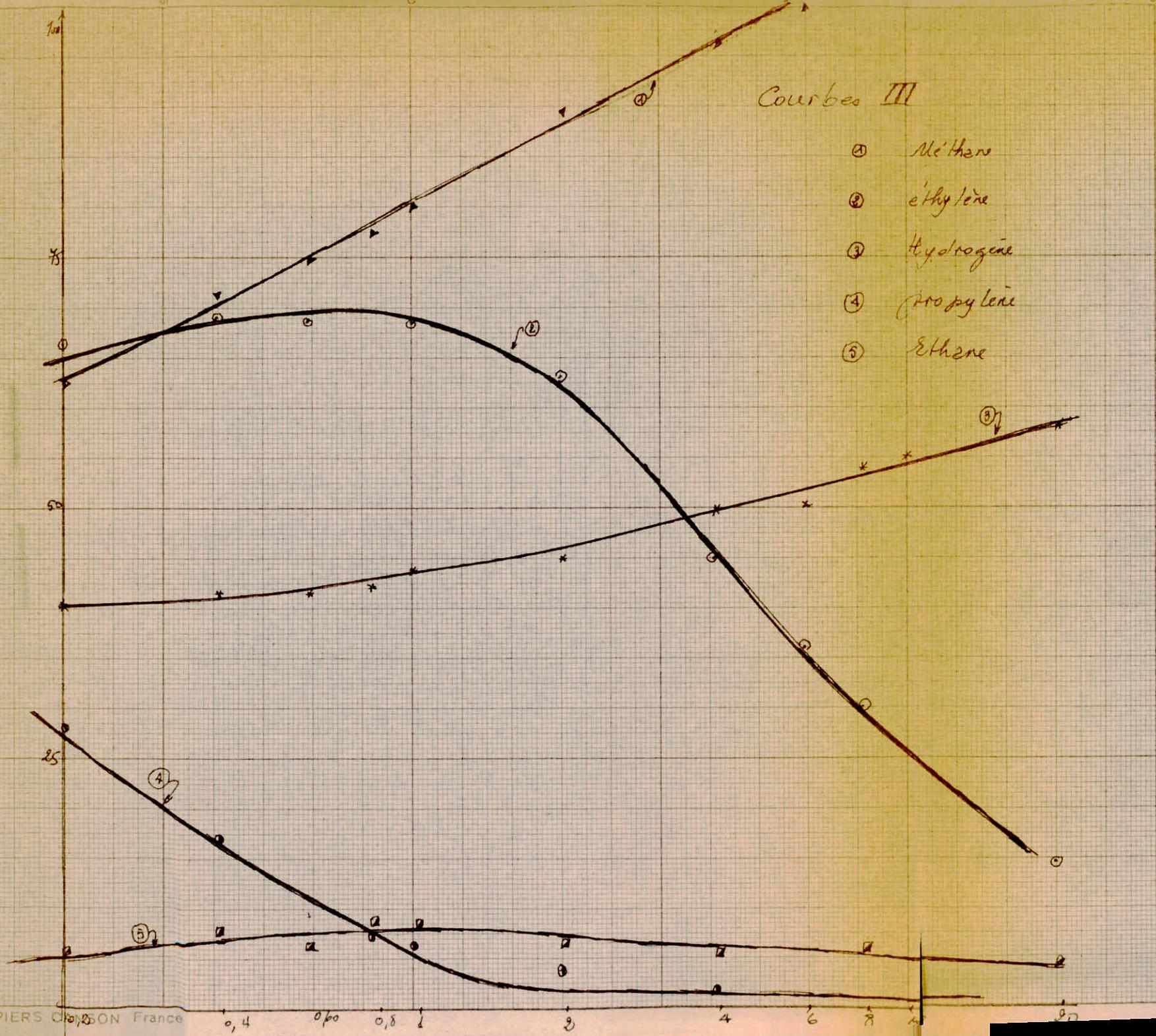
Courbes III

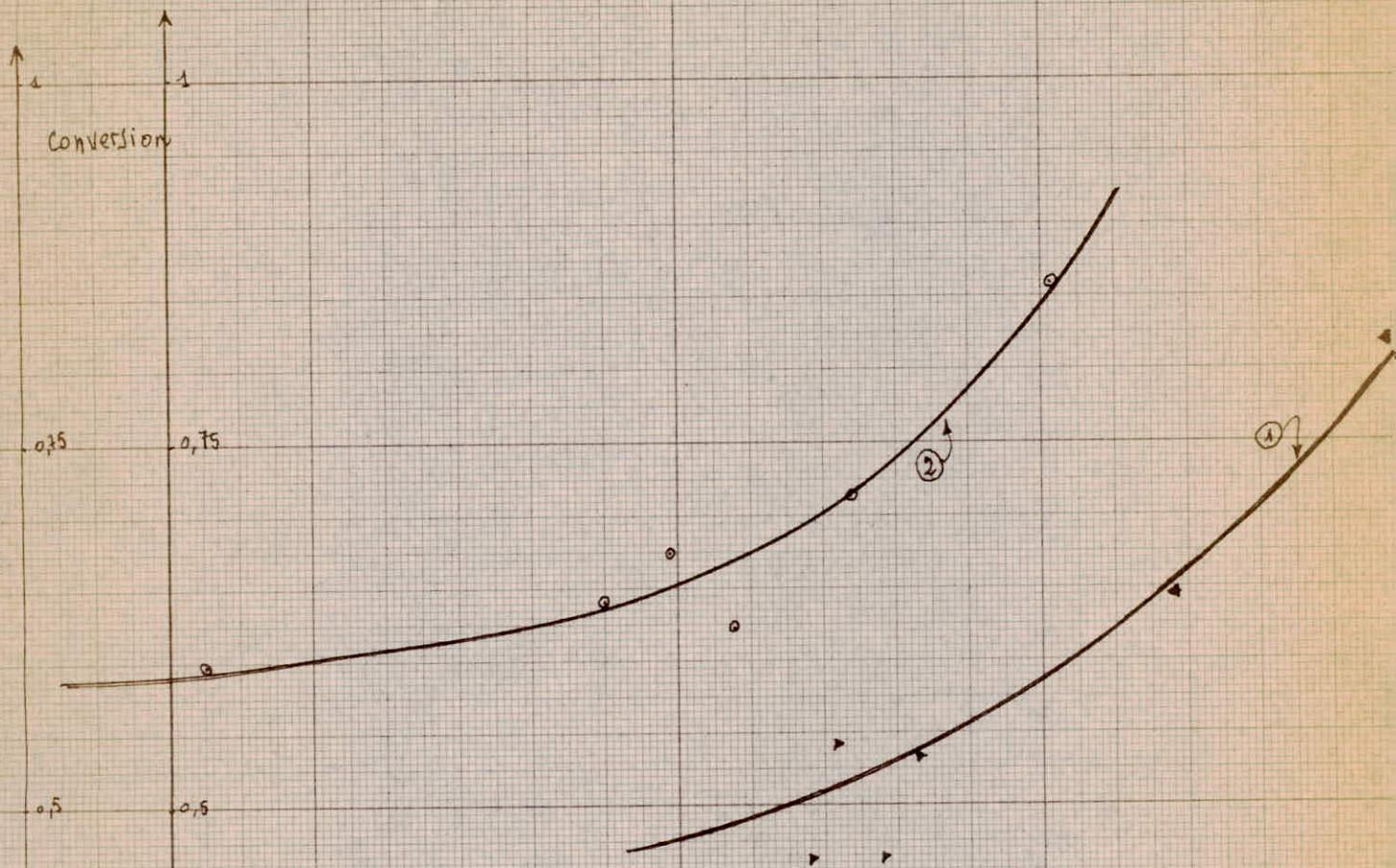
- ① Méthane
- ② éthylène
- ③ Hydrogène
- ④ propylène
- ⑤ Ethène



Courbes III

- ① Méthane
- ② éthylène
- ③ Hydrogène
- ④ Propylène
- ⑤ Ethène





Conversion du propène en f (temps de contact)

Courbes IV ① à 750°C

② à 800°C

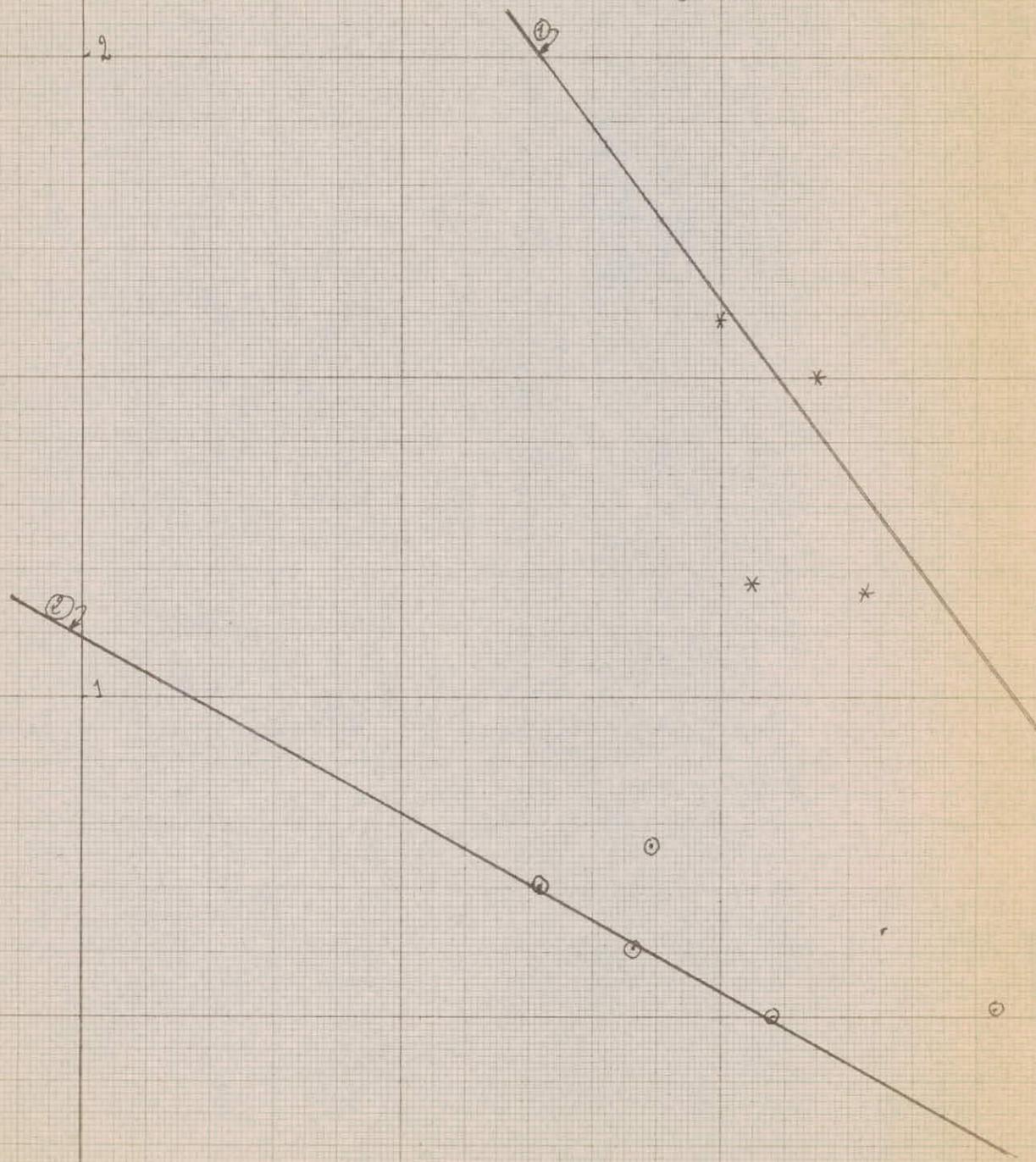
temps de

k (sec⁻¹)

Constante de vitesse = f(taux de convection)

① à 800°C

② à 750°C



0,15 0,20 0,25

0,50

0,75

x

17 } I B L I O G R A P H I E

- Cours de M. S. RASEEV

Raffinage moderne du Pétrole

" CRAQUAGE THERMIQUE "

- WUTHIER Tome I

" CRACKING THERMIQUE "

